

BULLETIN **DE LA** **SOCIÉTÉ CHIMIQUE** **DE FRANCE**

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).

Rédacteur en Chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e).

Rédacteur en Chef adjoint : G. KRAVTZOFF

COMMISSION D'IMPRESSION :

G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

ANNEE 1939
CINQUIÈME SÉRIE - TOME VI

SIEGE DE LA SOCIÉTÉ 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (5^e)

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, boulevard Saint-Germain Paris (6^e).

**Publication mensuelle subventionnée
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.**



M. le CHANOINE SENDERENS.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE FRANCE

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

M. LE CHANOINE SENDERENS

par M. Le Chanoine PALFRAY

Professeur à l'Institut Catholique de Paris.

Jean-Baptiste Senderens naquit le 27 janvier 1856, à Barbachen, canton de Rabastens-de-Bigorre (Hautes-Pyrénées), d'une famille de petits agriculteurs dénués de fortune et que devait bientôt éprouver durement l'invasion, dans les vignes françaises, du phylloxéra. C'est grâce à la générosité d'un oncle maternel, l'abbé Lasserre, qu'il put s'orienter vers la voie des études. Placé d'abord au petit collège de Vic-Bigorre, il entra en 1869, comme élève de 4^e, au collège de Notre-Dame-de-Garaison, auquel il devait rester fidèle jusqu'à la fin de sa vie.

Nul ne s'étonnera qu'il ait été un élève laborieux et brillant. Dès sa première année il se classe 4^e sur 18 élèves. En 3^e, il se classe 1^{er} et spécialement emporte le prix de Physique. De même en Seconde, en Rhétorique il se classe toujours 1^{er} et emporte presque tous les prix, enfin en Philosophie il les enlève tous, laissant loin derrière lui son rival le plus rapproché.

C'est son professeur de mathématiques de 3^e, le P. Lahaille qui véritablement le discerna, et lui communiqua le feu sacré. Sa vocation scientifique date probablement de là. Elle ne pouvait s'épanouir que plus tard, mais le germe était déjà déposé dans un terrain favorable.

Il voua à son maître une reconnaissance profonde et plus tard il voulut l'avoir auprès de lui, chaque année, pendant une quinzaine, dans sa « Chartreuse » (ainsi se nommait la maison

familiale) de Barbachen, pour jouir de sa compagnie et parler avec lui de sciences, de lettres, de spiritualité, sous les treilles aux raisins mûrs.

Dans la vieille maison, il n'y avait pas alors de chauffage central, mais l'abbé Senderens savait utiliser quelques vieilles casseroles, quelques têts en poterie, pour réaliser des expériences de chimie, dont s'extasiait son vieux maître.

Il avait eu l'Intention de rester à Garaison, dans la communauté des Pères. Des circonstances, indépendantes de sa volonté, l'obligèrent bientôt à modifier ses projets, afin d'être à même d'aider ses vieux parents et de les ramener dans la maison familiale, tout en assurant l'éducation de ses frères et sœur.

C'est ainsi qu'avec l'assentiment de ses supérieurs, qui ne renonçaient pas sans regret à la collaboration d'un sujet d'élite, mais dont l'amitié devait leur rester fidèle jusqu'au terme de sa longue vie, il s'orienta vers l'enseignement et devint d'abord jeune professeur de Sciences dans leur collège de Sabart, près Tarascon de l'Ariège. Soucieux de compléter sa formation scientifique il allait périodiquement suivre le cours du professeur Filhol, à Toulouse. Bien vite, M. Filhol l'apprécia, le prit comme aide et obtint de ses supérieurs qu'il fût consacré à la Chimie pour laquelle il montrait de rares aptitudes. La suite devait singulièrement vérifier ce diagnostic.

C'est sous la direction de M. Filhol qu'il commença ses travaux de recherche et publia ses premières Notes aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (1881).

Dès l'année qui suivit la publication de ses premières Notes, il inaugurait l'enseignement de la chimie à l'Ecole supérieure des Sciences de l'Institut catholique de Toulouse, nouvellement créé. Un professeur actuel, le Chanoine Domec, y fut son premier élève.

Sa collaboration avec M. Filhol devait se continuer pendant 10 années. Par le fait même de la spécialisation de Filhol, les premiers travaux de M. Senderens portèrent sur l'hydrologie, et, spécialement, l'analyse des sources thermales françaises. Mais une autre préoccupation vint immédiatement occuper le premier plan de ses pensées : la lutte contre les parasites de la vigne. On peut penser que le désastre subi par ses parents ne fut pas le moindre motif déterminant de sa nouvelle orientation. Il aborda l'étude des parasitocides, spécialement du soufre et des arsénicaux et leur action sur diverses substances minérales, notions fondamentales sans doute pour une utilisation vraiment scientifique. A vrai dire, cette intention qu'on peut soupçonner, n'apparaît guère dans la rédaction de ces Notes, qui restent du domaine de la chimie pure. Toutefois, ce qui est significatif, c'est que, dès 1883, il publia seul une Note, présentée par Pasteur à l'Académie des Sciences, sur un *procédé rapide de chauffage des vins*. Cette Note bientôt développée et vulgarisée dans une brochure de 30 pages, décrivait un appareil très simple et peu coûteux qui se répandit rapidement dans le Sud-Ouest et permit aux propriétaires de se protéger efficacement contre la *tourne* des vins. Ce premier travail devait être suivi de beaucoup d'autres dans ce domaine, qui valurent à M. Senderens

une grande réputation dans le monde viticole. Il fut, durant cette période, le chimiste conseil fort apprécié de nombreux gros viticulteurs du Midi.

Mais la mort de M. Filhol avait marqué un tournant décisif dans sa vie scientifique. En 1892, en effet, il devint le collaborateur du successeur de M. Filhol, M. Paul Sabatier.

Une première série de travaux eut pour objet l'étude des oxydes de l'azote au point de vue de leur action sur les métaux et leurs oxydes.

Il est extrêmement intéressant de voir comment cette étude allait les conduire à l'hydrogénation catalytique. Suivant méthodiquement l'action des oxydes de l'azote sur les métaux et leurs oxydes, partant du fait connu de la réduction lente de l'acide azotique par le zinc ou le fer humides, ils montrèrent que l'oxyde azoteux lui-même, quoique bien plus stable, était réduit dans les mêmes conditions.

Ils examinèrent d'autres métaux moins oxydables : le cuivre, le nickel, le cobalt et, en soumettant à leur action le peroxyde d'azote, ils découvrirent un fait nouveau : un phénomène d'addition, produisant des corps décomposables par l'eau et auxquels ils donnèrent le nom de *métaux nitrés*.

Il leur apparaissait ainsi peu à peu que le métal agissait d'autant plus activement sur les corps oxygénés qu'il était lui-même sous une forme plus divisée. Il leur apparaissait aussi que l'hydrogène enlevé à l'eau se fixait, sous l'influence du métal divisé, sur l'oxyde de l'azote pour le réduire. Il leur apparaissait enfin que, parmi les métaux employés, le nickel jouissait d'une activité particulière. Pour réaliser le meilleur état de division du métal, ils avaient pris l'habitude de le préparer, par réduction, à chaud, de son oxyde, dans un courant d'hydrogène.

Sur ces entrefaites, Moissan et Moureu (*C. R.*, 1896, **122**, 1241) constatèrent que sous l'action des métaux divisés (Ni, Fe, Pt) l'acétylène était détruit avec incandescence et qu'on obtenait un mélange de charbon, d'hydrogène et de benzène. Pensant à l'action condensatrice bien connue du noir de platine sur les gaz, ils crurent que le fait fondamental était le dégagement de chaleur, d'où résultait une destruction partielle de l'acétylène par pyrogénéation et une polymérisation partielle en benzène, comme dans la célèbre expérience de Berthelot.

Avec leur nickel réduit, Sabatier et Senderens firent, l'année suivante, une expérience analogue sur l'éthylène, qu'ils faisaient passer sur le nickel chauffé à 300°. Ils obtinrent le même foisonnement charbonneux que Moissan et Moureu. Mais le gaz dégagé, au lieu d'être de l'hydrogène pur, comme ils s'y attendaient, contenait une forte proportion d'éthane. La lumière allait jaillir. Car il paraissait bien que l'hydrogène libre, produit par la pyro-pyrogénéation, s'était fixé, sous l'influence du nickel divisé, sur l'excès d'éthylène. Le contrôle s'imposait. Pour cela, on allait faire passer sur le nickel un mélange d'éthylène et d'hydrogène et limiter l'élévation de température au plus bas, afin de prévenir la pyrogénéation. Dès la température ordinaire, la réaction se produi-

sit, on obtint l'éthane. La première hydrogénation catalytique sur nickel était réalisée; la lumière était faite.

Comme on le pense bien, ce fut pour les deux savants une fièvre, un bouillonnement d'idées, une de ces périodes où les objets d'application d'une méthode se présentent si nombreux, si attrayants, si urgents, que la réalisation va cent fois moins vite que la conception. On travaille dans l'enthousiasme, on anticipe par la pensée sur les résultats, on corrige les illusions par l'expérience, on profite des insuccès pour rectifier sa direction et aborder de nouveaux problèmes plus passionnants encore. On transfigure ainsi le domaine de la catalyse : en quelque sorte on le recrée.

C'est ainsi qu'an cours de dix années d'une collaboration des deux savants, si intime qu'on ne saurait, sans présomption et sans injustice, essayer de distinguer la part de chacun, parurent, coup sur coup, les publications fondamentales sur l'hydrogénation catalytique par le nickel réduit et quelques autres métaux : 27 Notes à l'Académie des Sciences, un Mémoire de 172 pages aux Annales de Chimie et Physique, cinq Mémoires au Bulletin de la Société chimique.

Nos deux savants réalisent ainsi progressivement l'hydrogénation des carbures éthyléniques, acétyléniques, aromatiques, hydroaromatiques, celle du naphthalène, de l'acénaphène. En particulier, l'hydrogénation du noyau benzénique, réputé si résistant, et qu'ils transformaient si facilement en cyclohexane, fut un événement. C'en fut un autre que la réduction catalytique du nitrobenzène. Toutefois ici une distinction s'impose. Avec le nickel ils hydrogènent à fond et ils aboutissent à la cyclohexylamine, produit qui, à cette époque n'offrait guère d'intérêt, tandis qu'avec le cuivre, ils réduisent le seul groupe nitro, ce qui conduit à ce corps fondamental qui est l'aniline. Devant ce résultat, nos deux savants revinrent aux oxydes de l'azote de leurs débuts, ainsi qu'aux dérivés nitrés acycliques ou aromatiques et préparèrent l'ammoniaque ou les amines correspondantes.

Au cours de leurs opérations d'hydrogénation, les deux savants avaient souvent constaté qu'on était en présence d'une réaction d'équilibre; l'hydrogénation étant limitée par la réaction inverse et d'autant plus que la température était plus élevée.

La question se posait donc de savoir ce qui se passerait si on faisait passer, sur le métal chauffé, des corps tels que les alcools qui pouvaient, semble-t-il, perdre de l'eau plus facilement encore que de l'hydrogène. La réponse fut très nette. On faisait entrer et passer sur Cu à 250° des vapeurs d'alcool éthylique. On recueillait, à la sortie, un mélange d'hydrogène pur, d'éthanal et d'alcool non attaqué. Jusque vers 350°, les résultats restaient les mêmes. A 420°, la déshydrogénation était encore plus profonde. On recueillait du méthane et de l'oxyde de carbone, formés aux dépens de l'aldéhyde lui-même. Le nickel agit de même et plus activement encore, mais en revanche il produit des réactions plus complexes; il est donc moins avantageux au point de vue des déshydrogénations catalytiques.

Mais la fixation si facilement réalisée de l'hydrogène sur la liai-

son éthylénique, devait suggérer l'idée d'hydrogéner les composés carbonylés : aldéhydes et cétones, pour les transformer en alcools. Sabatier et Seuderens ne manquèrent pas d'explorer ce nouveau domaine, contigu au premier. Par analogie avec les oxydes de de l'azote, précédemment réduits, ils commencèrent logiquement par les oxydes du carbone : CO et CO_2 . A 300° , ils les réduisirent totalement en méthane. Ils eurent l'espoir, un moment, de réaliser ainsi une préparation industrielle de gaz combustibles. Mais si élégante que fût la méthode, on acquit bientôt la conviction que, commercialement, le procédé ne payait pas. Il fallait attendre d'autres travaux, inspirés d'ailleurs par ceux-ci, pour arriver à l'hydrogénation partielle de l'oxyde de carbone et préparer ainsi le méthanol sur une large échelle.

Heureusement, dans le cas des aldéhydes et des cétones, l'hydrogénation partielle du carbonyle était beaucoup plus facile et pouvait s'opérer à des températures beaucoup plus basses, compatibles avec la stabilité des corps obtenus.

Ici, la moisson fut rapide et abondante. Avec la plus grande facilité, Sabatier et Senderens préparèrent les alcools primaires et secondaires correspondant à divers aldéhydes et cétones. D'autres savants les imitèrent et l'industrie mit en application une méthode si avantageuse pour produire à bon marché des alcools jusque-là fort rares.

Tout naturellement ils songèrent à traiter de même les phénols. Ils constatèrent que la présence de l'hydroxyle phénolique, tout comme celle du groupe NH_2 dans les anilines, rendait le noyau bien pins facile à hydrogéner que dans le cas du benzène et préparèrent les cyclanols fondamentaux.

En outre, ils s'aperçurent que la réaction pouvait aller plus loin qu'une simple fixation d'hydrogène sur la molécule, jusqu'à la couper en tronçons complètement hydrogénés, par exemple hydrogéner les phénols en hydrocarbures et eau, les anilines en hydrocarbures et ammoniacque. C'était l'amorce de tout un nouveau domaine d'application, si largement exploré depuis sous le nom d'*hydrogénation destructive*.

Si, dans cet ensemble imposant de travaux, c'était le nickel à peu près seul qui avait été utilisé comme catalyseur d'hydrogénation, c'est qu'il s'était montré le plus efficace. Car on pense bien que Sabatier et Senderens avaient, dès le début, étudié comparativement un certain nombre d'autres métaux : cobalt, cuivre, fer, etc. Certains résultats particuliers devaient les amener à considérer spécialement l'hydrogénation de l'acétylène, en faisant varier la température et aussi la nature du catalyseur. Il devait en sortir un essai grandiose de synthèse des pétroles, dont l'importance théorique n'échappera à personne.

Ainsi, alors que sur nickel, au voisinage de la température ordinaire, l'acétylène s'hydrogène en éthane, il subit, à 200° , une transformation beaucoup plus complexe. L'hydrogénation s'accompagne de polymérisations qui conduisent à un mélange où, à côté de carbures éthéniques, prédominent des carbures saturés assez lourds, et le tout se condense en un liquide jaune, fortement fluo-

rescent, qui, par son odeur, sa densité, sa constitution, se rapproche des *Pétroles de Pensylvanie*.

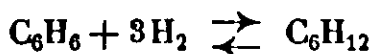
En présence de cobalt ou de fer, les phénomènes sont du même ordre, mais l'hydrogénation est moins poussée, la proportion de carbures éthéniques est plus élevée et l'odeur est celle de certains *pétroles du Canada*.

Plus remarquable encore fut la synthèse, réalisée en deux étapes, des pétroles à composants cyclaniques et même benzéniques.

C'est ainsi que l'acétylène passant seul sur du nickel, donne par incandescence, des carbures non saturés. Ces carbures, à leur tour, mélangés à un excès d'hydrogène et passant sur du nickel modérément chauffé, fournissent évidemment les carbures saturés correspondants, mais la réaction principale consiste en la formation de carbures cyclaniques. Par sa composition et ses propriétés, le liquide condensé est semblable au naphte ou *pétrole de Bakou*.

Si maintenant, au lieu de passer seul sur le nickel à l'incandescence, l'acétylène est mélangé à une quantité limitée d'hydrogène, les deux réactions ci-dessus, au lieu d'être successives, seront simultanées, l'équilibre entre les carbures cyclaniques et aliphatiques sera différent : ce sera celui des *pétroles roumains*.

Enfin si l'hydrogénation, consécutive à l'incandescence, se produit à 300°, les cyclanes subissent à leur tour une déshydrogénation. Comme Sabatier et Senderens l'avaient déjà démontré, dans l'hydrogénation catalytique du benzène, il se fait un équilibre, qui est fonction de la température :



Or, à 300° c'est la réaction inverse qui prédomine. Donc, dans les conditions indiquées ci-dessus, les cyclanes vont se dégrader plus ou moins complètement en carbures benzéniques. Le produit condensé reproduira les *pétroles de Galicie*.

Ces résultats firent naître à l'époque, les plus grands espoirs. Des raisons d'ordre économique n'en autorisèrent pas la réalisation. La synthèse des carburants fut orientée dans d'autres voies. Mais toutes ces nouvelles méthodes dérivent des expériences et des vues théoriques de Sabatier et Senderens. En outre, il ne nous semble pas impossible que leur méthode, si élégante dans sa simplicité et sa généralité, ne retrouve un jour toute sa valeur d'utilisation.

Quoi qu'il en soit, ces résultats leur suggérèrent tout naturellement une théorie explicative de la formation des pétroles. Il suffisait pour cela d'invoquer l'action bien connue de l'eau sur des métaux alcalins ou alcalino-terreux libres à quelque niveau de l'écorce terrestre et l'on avait de l'hydrogène, puis l'action de l'eau sur des carbures de ces mêmes métaux — carbures obtenus et étudiés tout récemment par Moissan — pour avoir de l'acétylène ou des carbures, et enfin des métaux divisés, avec une température dépendant de la profondeur, pour imposer aux mélanges variés de carbures et d'hydrogène les réactions de condensation observées au tube à catalyse. La première hypothèse devint même inutile

lorsque, plus tard, Armand Gantier eut montré que, chauffées au rouge, les roches cristallines pouvaient, par décomposition de l'eau, fournir de l'hydrogène en abondance.

On sait que d'autres hypothèses toutes différentes ont été invoquées pour expliquer l'origine des pétroles. Nous n'avons pas ici à intervenir dans le débat. Le plus probable même, c'est que ces diverses hypothèses, bien loin de s'exclure, répondent chacune à une partie de la vérité.

Nous avons fait allusion ci-dessus à l'équation d'équilibre si remarquablement simple, qui s'établit entre le benzène, l'hydrogène et le cyclohexane en présence du nickel et qui dépend si étroitement de la température. Elle avait permis notamment de déterminer les conditions des expériences qui aboutissaient à la synthèse des pétroles.

A côté de la notion d'hydrogénation catalytique, c'est donc celle de la déshydrogénation qui se présentait à son tour.

Sabatier et Senderens en furent frappés. Ils conçurent tout un plan de recherches dans cette nouvelle direction.

Dans des conditions modérées de température, ils avaient hydrogéné les aldéhydes et cétones en alcools correspondants, avec d'excellents rendements. Ne pourrait-on par réaliser la réaction inverse et revenir, des alcools aux aldéhydes et cétones?

Dès l'abord, ils constatèrent que le nickel était le catalyseur le plus puissant. Mais il était en vérité trop puissant, et donnait lieu, non seulement à des déshydrogénations, mais encore à des dédoublements destructeurs. Le cuivre se montra bien plus maniable et plus utile.

Ils utilisèrent le même dispositif que pour les hydrogénations, c'est-à-dire le tube en verre d'éna, contenant une couche de cuivre réduit, dans lequel on envoyait un courant de vapeurs d'alcool. Un dispositif de réfrigération permettait de recueillir les produits liquides ou gazeux de la réaction.

Avec l'alcool éthylique, dès 250°, la réaction prévue se réalisa. On recueillit de l'hydrogène, de l'aldéhyde éthylique et de l'alcool non transformé.

Jusque vers 350°, même marche, sauf que la proportion d'alcool non transformé diminuait de plus en plus.

Au-dessus, c'est-à-dire vers 420°, l'aldéhyde se dissocie à son tour, avec formation de méthane et d'oxyde de carbone.

Les alcools secondaires réagissent de la même façon, et même plus avantageusement, grâce à la stabilité relative des cétones, même à 400°.

Les auteurs ont ainsi traité un nombre important d'alcools primaires et secondaires, aliphatiques, arylaliphatiques et cyclaniques et préparé, par cette nouvelle méthode, les aldéhydes et cétones correspondants.

Ils ont vérifié qu'avec le nickel à la place du cuivre, la réaction était perturbée par la formation plus abondante des produits de dislocation; l'oxyde de carbone était, en outre, transformé partiellement en méthane, anhydride carbonique et charbon, lequel se dépose dans le tube.

Les carbures eux-mêmes, sans en excepter les carbures saturés, subissent des transformations remarquables et ce n'est pas une simple action de craquage ou cracking, dû à l'action de la température, car la nature du catalyseur a une grande influence. En présence de nickel, en effet, on observe des réactions de dislocation à l'égard des carbures saturés et surtout éthéniques et cycloaliphatiques.

Le cuivre exerce une action beaucoup plus modérée, Jusqu'à 400°, en effet, il n'exerce aucune action déshydrogénante sur les carbures éthéniques. L'acétylène, en revanche, dès 180°, subit des polymérisations qui donnent naissance à des carbures liquides éthéniques ou aromatiques. Le cuivre se gonfle et le tube se remplit d'une matière brune qui foisonne de nouveau par passage ultérieur de l'acétylène et donne finalement naissance à un corps solide, jaune, léger et mou, à aspect et consistance d'amadou. Ce carbure, de formule $(C_7H_6)_n$, a été appelé *cuprène* par Sabatier et Senderens.

Pour expliquer tous ces faits, les auteurs invoquent la formation d'un hydrure métallique peu stable, qui sert de porteur d'hydrogène. C'est une forme de la *théorie chimique de la catalyse*. Cette théorie trouve peut-être un appui nouveau dans les observations récentes faites par Bougault, Cattelain et Chabrier (1) sur la teneur élevée du nickel Raney en hydrogène et la singulière aptitude que possède le métal, dans cet état, de donner avec le mercure un amalgame qui se détruit dès que l'hydrogène s'est dégagé. En tout cas, les théories *physiques* se sont montrées insuffisantes pour expliquer les phénomènes de la catalyse.

Ainsi, les résultats de huit années de recherches en commun, exposés dans 34 notes aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 11 Mémoires au Bulletin de la Société chimique de France, 2 mémoires d'ensemble aux Annales de Chimie et de Physique, pouvaient se résumer dans deux titres très simples : *hydrogénation catalytique sur nickel, déshydrogénation catalytique sur cuivre*. La notoriété du procédé Sabatier-Senderens était universelle. De toutes parts, des nuées de chercheurs entraient dans la voie tracée et la prolongeaient par de nouvelles extensions. L'industrie enfin s'emparait d'une méthode si simple et si féconde, lui donnait la sanction de l'utilisation à grande échelle et y trouvait honneur et profit.

Aussi, en 1905, l'Académie des Sciences voulut-elle récompenser avec éclat une œuvre aussi remarquable. Elle décerna aux deux savants le prix Jecker. En présentant à l'Académie le rapport de la Commission, A. Haller s'exprimait ainsi :

« L'étude des effets catalytiques d'un certain nombre de métaux à l'état divisé a été abordée à plusieurs reprises par les auteurs les plus divers. Mais aucun d'eux ne l'a poursuivie avec autant de sagacité et de persévérance que MM. Sabatier et Senderens. Aucun d'eux n'a su tirer, des faits observés, une méthode pratique et sûre

(1) J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 220.

qui permet de réaliser avec économie, soit des synthèses, soit des dédoublements, soit des transformations de fonctions.

« En étudiant l'action catalytique spéciale qu'exerce sur les composés volatils, en présence de l'hydrogène, le nickel très divisé, par exemple, MM. Sabatier et Senderens ont doté la chimie d'une méthode d'hydrogénation, aussi simple qu'élégante, des carbures non saturés, des carbures aromatiques, des aldéhydes, des phénols, des composés nitrés, etc. Grâce à cette méthode, ils nous ont même fait entrevoir la possibilité de transformer industriellement l'oxyde de carbone et l'acide carbonique en un gaz combustible, le méthane.

« En poursuivant leurs recherches sur le cuivre divisé, ils ont, d'autre part, mis à notre portée un procédé tout aussi simple et tout aussi élégant de déshydrogénation, qui, appliqué aux alcools primaires et secondaires, nous permet de retourner aux aldéhydes et aux cétones.

« La mise au point de leurs méthodes, leur vérification sur les corps les plus variés, l'analyse rigoureuse et la caractérisation des produits obtenus, ont nécessité un labeur soutenu et ininterrompu de près de huit ans.

« Aussi en raison des très beaux résultats obtenus et par suite du caractère de généralité et de la fécondité que présentent les procédés qu'ils ont mis généreusement à la portée des chimistes, la commission a-t-elle décidé, à l'unanimité, d'accorder le prix Jecker à MM. Sabatier et Senderens. »

C'était la consécration officielle et par les voix les plus autorisées de l'œuvre magistrale édifiée par les deux savants. La méthode allait se développer dans une multitude de travaux de recherche ou d'applications industrielles. Mais le travail d'exploration pouvait être considéré comme terminé. Aussi l'année 1905 fut-elle celle de la dernière note aux Comptes Rendus et du mémoire d'ensemble aux Annales de Chimie et de Physique, et 1906 celle du dernier mémoire au Bulletin de la Société chimique de France. Désormais M. Sabatier continuera, avec de nombreux élèves, l'étude de diverses applications de la catalyse d'hydrogénation surtout, tandis que M. Senderens entreprendra l'étude de l'action catalytique de nombreux corps simples : métalloïdes ou métaux, des oxydes métalliques, des sels, des acides minéraux, spécialement à l'égard des alcools et des acides organiques. Et ces nouveaux travaux fourniront la matière de 51 notes à l'Académie des Sciences, de 3 mémoires aux Annales de Chimie et 18 mémoires ou communications au Bulletin de la Société chimique, publiés soit par lui seul, soit avec son cher et fidèle collaborateur Jean Aboulenc. Son activité scientifique allait se poursuivre jusqu'à ses derniers jours. La dernière note parue aux *C. R.* est de 1936 et au moment de sa mort il en avait d'autres en préparation.

Dans l'intervalle devait surgir un différent qu'il est impossible d'omettre ici et qu'il nous faut exposer en toute objectivité.

En 1912, le prix Nobel de Chimie fut partagé entre deux savants français : Paul Sabatier et Victor Grignard, pour deux œuvres françaises : l'hydrogénation catalytique et les organomagnésiens.

Nous oserons dire que le Jury de Stockholm a commis une double erreur. Qu'on se rappelle le jugement autorisé et définitif exprimé par Grignard lui-même, et rapporté par Courtot dans la belle notice publiée au *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1448. « La récompense suédoise aurait dû d'abord être donnée à Sabatier et Senderens, puis plus tard c'eût été mon tour de la partager avec Barbier. » Un demi-prix pour de tels savants, c'était trop peu ; un prix entier, pour chaque équipe, ce n'eût pas été trop.

Une phrase, pour le moins malencontreuse, de Sabatier, dans une Conférence faite à la Société chimique de Berlin, antérieurement à l'attribution du prix Nobel, semblait mettre Senderens au rang d'élève, de simple exécutant, comme les autres. Elève, non ; collaborateur oui, du commencement jusqu'à la fin de leur long travail sur l'hydrogénation catalytique. Qu'un certain froid ait, par la suite, régné entre eux, nul ne s'en étonnera. Mais un jour vint, où ils se rencontrèrent face à face, à l'Académie croyons-nous. Sabatier tendit la main, que Senderens reçut avec son large sourire. Et ce fut très bien ainsi.

* * *

L'Abbé Senderens allait donc maintenant s'attaquer à de nouveaux problèmes.

Grigorieff et Ipatiew avaient déjà observé que, sous l'action de la chaleur, les alcools se décomposaient en eau et carbure éthyne. Ipatiew avait même noté que l'alumine était un agent actif de cette transformation. Senderens reprit le problème à ce stade élémentaire.

Comme il arrive souvent, c'est une observation inattendue qui orienta sa recherche.

Il connaissait déjà le pouvoir réducteur du noir animal purifié sur les oxydes de l'azote. Il se proposa de l'essayer sur des composés organiques oxygénés et d'abord sur les alcools. Il utilisait le dispositif qui avait déjà servi avec tant de succès dans l'hydrogénation catalytique, à savoir : un tube contenant le charbon chauffé et sur lequel on faisait passer les vapeurs d'alcool. Utilisant l'éthanol, il reconnut, non sans surprise, qu'à 350° il y avait un dégagement gazeux très pauvre en CO₂ et même en CO, riche au contraire en éthylène, en méthane et surtout en hydrogène, avec des traces d'aldéhyde formique. Il n'y avait donc pas eu réduction de l'alcool par le carbone, mais bien dédoublement catalytique en éthylène d'une part, et d'autre part en méthane et aldéhyde formique, ce dernier détruit à son tour en hydrogène et oxyde de carbone. Avec le propanol, c'est la déshydratation qui prédomine, avec formation de propène.

Mais la comparaison de charbons de diverses origines lui montra tout de suite que l'action déshydratante devait être attribuée aux impuretés et notamment, pour le noir animal, à la silice et au phosphate de calcium.

Des expériences analogues, avec le phosphate amorphe, lui montrèrent que là encore, et sans qu'on ait à mettre en cause l'acide phosphorique, la déshydratation était le phénomène principal, et qu'il

fallait l'attribuer à une action catalytique propre du phosphore.

Divers métaux furent examinés ensuite. Cette étude confirma les résultats déjà obtenus en collaboration avec Sabatier, à savoir : qu'ils sont surtout déshydrogénants, spécialement le cuivre.

Restait à faire l'étude des oxydes, auxquels il semblait qu'on dût attribuer l'activité déshydratante du noir animal. Cette étude se montra très fructueuse. Parmi de nombreux oxydes ou dérivés d'oxydes mis en œuvre, il fut manifeste que les plus avantageux étaient la silice, les silicates d'aluminium, les phosphates alcalino-terreux et le sulfate d'aluminium.

L'éthanol, particulièrement étudié, fournissait ainsi jusqu'à 99,5 0/0 d'éthylène.

Divers autres alcools primaires, secondaires ou tertiaires, acycliques ou cyclaniques, étaient également déshydratés avec la plus grande facilité.

Divers détails de la méthode ont été modifiés depuis, mais elle est désormais classique pour la déshydratation des alcools dans le cas général. On opère à des températures variant de 300 à 350° et même 400°, sans aucune perturbation. A l'aide d'un réfrigérant convenable, on recueille un liquide composé de deux couches, l'eau à la partie inférieure, le carbure éthénique au-dessus. Par simple décantation, on isole le carbure, qui est généralement très pur dès la première distillation.

Une extension remarquable se fit aux esters, halogénés ou organiques, des alcools eux-mêmes. Le reste alcoyle donne, comme ci-dessus, un dérivé éthénique, le radical acide organique perd CO_2 et fournit le carbure éthénique qui correspond à sa structure.

Il y avait tout lieu de penser que les éthers-oxydes se comporteraient de façon analogue, c'est-à-dire qu'il y aurait scission en éthène et alcool, puis scission de ce dernier en éthène et eau. En fait, il n'en est pas ainsi pour l'oxyde de méthyle, et c'est tout naturel puisqu'il ne peut donner de carbure éthénique. Il n'en est pas de même non plus pour des éthers d'alcools en C_3 et au delà, où le corps éthénique formé se polymérise fortement. Au contraire, avec l'oxyde d'éthyle la réaction est très régulière, en présence d'alumine précipitée, à condition toutefois que la température dépasse 270°. Mais alors une conséquence pratique très intéressante se présentait. Si on soumettait à l'action de l'alumine précipitée, non pas de l'oxyde d'éthyle, mais de l'éthanol, alcool générateur, et en se maintenant entre 240 et 260°, il y avait une déshydratation partielle, et l'oxyde d'éthyle engendré, sortant du champ de la réaction, échappait à la destruction par perte d'une deuxième molécule d'eau, ce qui permettait de préparer du premier coup, et avec d'excellents rendements, un éther identique à l'éther du commerce à 65° B $\acute{\text{e}}$.

Pour interpréter ces faits, et tenant compte de la différence d'action entre l'alumine (ou analogues) précipitée et séchée à température modérée et la même, calcinée au rouge blanc, Senderens montra que tout s'expliquait très clairement si on admettait la formation d'hydrates temporaires instables entre le catalyseur déshydratant et l'alcool, avec mise en liberté d'hydrogène, d'eau,

d'aldéhyde, de carbure éthénique, suivant la température, le catalyseur se trouvant régénéré et apte à continuer la réaction. Si l'alumine n'a été que faiblement chauffée, elle est apte à la fixation d'eau, si elle a été calcinée pendant longtemps, elle ne s'hydrate plus. Dans le premier cas, elle est active, dans le second, elle est morte. Pour les autres catalyseurs de déshydratation, l'hypothèse vaut suivant les propriétés particulières de chacun d'eux.

Senderens ne se bornait pas à cette étude de la déshydratation catalytique des alcools ou de leurs dérivés. Dans un mémoire d'ensemble, il exposait la substance de nombreuses notes où mémoires sur la décomposition catalytique des acides.

On connaissait depuis longtemps la réaction classique de Piria sur la pyrogénéation de l'acétate de calcium qui aboutissait à la formation de carbonate de calcium avec mise en liberté d'acétone. On avait pensé que la réaction était générale et devait permettre de préparer toutes les cétones symétriques. En pratique, on constatait que les rendements devenaient illusoires dès qu'on traitait ainsi les homologues immédiats de l'acétate. Senderens pensa tout de suite que, sans former le sel métallique, on pouvait, par analogie avec la technique de déshydratation, faire passer l'acide en vapeurs sur le catalyseur. Il entrevoyait le mécanisme d'une formation temporaire d'un sel instable qui se décomposerait immédiatement en cétone symétrique et acide carbonique, ce dernier se résolvant en eau et gaz carbonique, tandis que le catalyseur se retrouverait intact. Il fit une étude minutieuse d'un grand nombre de métaux, d'oxydes et de sels minéraux. La conclusion fut assez décevante ; seul, ou à peu près seul, l'acide acétique ainsi traité donnait un rendement convenable en propanone. Mais le procédé ne possédait aucune généralité.

Heureusement cette étude systématique lui permit de distinguer trois oxydes remarquablement adaptés au but poursuivi : la thorine (ThO_2), la zircone (ZrO_2) et les oxydes d'uranium UO_3 et U_3O_8 . Non seulement ce sont d'excellents agents de formation des cétones aux dépens des acides, mais encore leur activité est à peu près indépendante de la température à laquelle on les a soumis, ce qui permet, d'une part, de les régénérer par calcination si, après usage, ils sont souillés de carbone déposé, d'autre part, de les chauffer, dans le tube laboratoire, à la température exigée pour chaque acide en particulier.

A vrai dire, l'oxyde d'urane est peut-être un peu inférieur à ce point de vue, mais les deux premiers sont sensiblement équivalents et constituent les catalyseurs de choix pour la préparation des cétones à partir des acides. La technique est très simple. La thorine (ou la zircone) est étalée en couche mince dans un tube en verre peu fusible. On chauffe à une température de l'ordre de 400° et fait passer l'acide en vapeur. Tout se ramène à l'élimination d'une molécule d'acide carbonique CO_2 entre deux molécules d'acide. La vitesse de dégagement de CO_2 (résultant de la dissociation de CO_3H_2) sert à mesurer la marche de la réaction. Les rendements ne sont pas loin d'être théoriques. La méthode présente du reste un

hant degré de généralité car elle a été appliquée à divers acides aliphatiques ou arylaliphatiques, et a fourni, avec le meilleur succès, les cétones symétriques correspondantes suivant le schéma :



Cependant deux types d'acides se sont rencontrés qui n'obéissent pas à ce genre de décomposition et cela est dû à leur manque de stabilité, dans les conditions qui s'imposent. Il s'agit d'abord de l'acide formique, trop sensible à l'action de la température et des déshydratants et qui ne donne que des traces de méthanal. Il s'agit ensuite des acides du type benzoïque, c'est-à-dire à carboxyle nucléaire où l'élimination d'une molécule CO_2 entre deux molécules d'acide ne paraît pas se faire.

En revanche la réaction s'étend, et très aisément, au mélange de deux molécules d'acides différents, même si l'un des deux est aromatique. Tout naturellement, on obtient un mélange des trois cétones possibles, mais, Senderens a montré que si l'un des acides était en excès (3 mol. du plus léger pour 1 mol. du plus lourd), on n'obtenait en fait que deux cétones, la cétone symétrique correspondant au radical léger et la cétone mixte, dont la séparation est généralement facile.

Senderens a préparé ainsi, et avec des rendements généralement élevés, un très grand nombre de cétones, symétriques ou non, dont beaucoup n'étaient pas encore connues et dont les autres (la propanone exceptée) ne s'obtenaient jusque-là que très difficilement. Seule la préparation des aldéhydes (qu'on peut considérer comme des cétones *primaires* mixtes), celle des cétones du type crotonique (très sensibles aux agents de polymérisation) et celle des benzophénones n'a pu être réalisée par cette voie (1). En revanche, on connaît les brillants succès remportés plus tard par Ruzicka, au moyen de la thorine, dans la préparation des cétones à grand cycle, à partir des diacides correspondants.

* * *

Le même souci minutieux d'examen systématique a été appliqué par Senderens (2) à l'étude de l'oxydation catalytique des alcools, déjà abordée par divers auteurs, à l'aide de métaux ou d'oxydes métalliques. Mais, en général, on ne s'était guère préoccupé, jusque-là, que des produits principaux de la réaction : aldéhyde et acide, d'ailleurs faciles à séparer. Senderens se proposa d'aller plus à fond et non seulement d'étudier comparativement un grand

(1) Il convient de noter ici que les difficultés rencontrées par Senderens furent surmontées plus tard par Sabatier et Mailhe (*C. R.* 1912, 154, 161) et que les rendements furent assez améliorés pour rendre la méthode industrielle, ce qui justifiait les prévisions de l'auteur.

(2) *Ann. Chim. Phys.*, 1920, [9] 13, 266.

nombre d'oxydes et de métaux, mais encore d'analyser de près, dans leur nature et leurs proportions respectives, ce qu'on peut appeler les « résidus », les produits gazeux accessoires, afin de mieux établir le bilan de la réaction et l'influence relative des divers facteurs.

Pour éliminer une cause possible d'erreur dans les interprétations, il fit passer, en l'absence de tout catalyseur, dans le tube laboratoire, à des températures échelonnées, des vapeurs d'alcools, entraînées par un courant d'air, pour déterminer le seuil au-dessous duquel la chaleur seule était sans action sur l'alcool mélangé d'air et où, par conséquent, c'était au catalyseur seul que seraient imputables les résultats. Deux groupes d'oxydes furent examinés comparativement : ceux qui sont réduits par l'alcool à la température où l'on opère, ceux qui ne le sont pas. Ces derniers sont plus utilisables, spécialement ceux de vanadium et de zinc. Cependant, même avec eux, les résultats se sont montrés peu satisfaisants. On recueille trop peu d'aldéhyde. Ce n'est même pas de l'acide qui se forme en quantité prépondérante, c'est CO et surtout CO₂, ce qui montre que l'action est trop fortement oxydante.

Aussi Senderens passa-t-il alors à l'examen des métaux divisés. Parmi un grand nombre, il n'en retient que deux : le cuivre et l'argent, dont les oxydes sont sensibles à l'action de la chaleur. Et encore, chose assez remarquable, une forme particulière de cuivre, la poudre connue sous le nom de faux or, se révéla-t-elle beaucoup plus active que les autres : cuivre réduit, cuivre en tournures, en limaille, etc. Mais c'est l'argent divisé qui se révéla et de beaucoup le meilleur catalyseur de déshydrogénation des alcools, surtout après un certain temps d'usage qui lui conférait une sorte d'activation.

L'examen de notre savant se porta surtout sur les alcools primaires ; quelques expériences sur des alcools secondaires et des alcools aromatiques parurent également très encourageantes.

Cependant, même avec l'argent, l'action oxydante de l'air ne se limite pas au groupement fonctionnel alcool, elle s'étend à la chaîne carbonée, même cyclique et les rendements en aldéhyde ou cétone ne laissent pas que d'en être affectés.

* * *

Notre savant allait maintenant s'appliquer à approfondir une réaction qui l'avait déjà maintes fois intéressé : l'action déshydratante de l'acide sulfurique et, accessoirement, de l'acide phosphorique ou de certains sulfates, sur les alcools, soit seuls, soit à l'état de mélanges avec d'autres alcools ou avec des acides organiques. Il allait étudier le rôle de la chaleur seule ou de la chaleur en présence du catalyseur, à des concentrations variables, pour bien distinguer le rôle physique de la chaleur, le rôle chimique du corps avide d'eau et le rôle proprement catalytique, exclusif de la déshydratation chimique ou se conjuguant accessoirement avec cette dernière.

Comparant l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique et

sur ses homologues, il mit en évidence cette conception nouvelle que, pour les alcools à point d'ébullition peu élevé, la concentration en acide n'était nécessaire qu'en vue d'élever le point d'ébullition jusqu'au seuil de température à partir duquel la déshydratation devenait possible. On pouvait ainsi diminuer la concentration en acide sulfurique dès que le point d'ébullition de l'alcool était assez élevé et utiliser au mieux un acide $\text{SO}_4\text{H}_2, 3\text{H}_2\text{O}$, l'eau provenant de la déshydratation de l'alcool n'étant plus dès lors retenue par l'acide, mais distillant au fur et à mesure en même temps que le composé éthénique formé. On évitait ainsi la résinification et les rendements étaient excellents.

Il en fit l'application à divers alcools aliphatiques ou cyclaniques. Il l'étendit aux cyclanediols, si faciles à obtenir désormais à partir des diphénols par la méthode d'hydrogénation Sabatier-Senderens et obtint à volonté soit les cyclénols, soit les cyclohexadiènes.

Il étudia tout spécialement la déshydratation d'un triol aliphatique, le glycérol, source habituelle de la production d'acroléine. Avant lui, on utilisait des doses massives de sulfate acide de potassium, soit 2000 g. pour 1000 g. de glycérol à déshydrater, ce qui semblait exclure toute action catalytique. Contre son attente, il trouva qu'on pouvait abaisser la dose jusqu'à 40 et même 15 g., au lieu de 2000, pour 1000 g. de glycérol.

De même, le sulfate d'aluminium anhydre, à la dose de 40 pour mille, ou encore le même sulfate cristallisé, à la dose de 80 pour mille, conduisaient à l'acroléine, ce qui mettait bien en évidence le rôle catalyseur de ces agents. Toutefois l'auteur concluait que pour la production de grandes quantités d'acroléine la méthode classique, perfectionnée par Moureu et Lepape, restait encore la plus avantageuse.

Discutant les diverses hypothèses présentées pour expliquer la déshydratation des alcools sous l'influence des catalyseurs, et spécialement de SO_4H_2 , il ne manqua pas d'insister sur les raisons qui, à son sens, impliquent la formation intermédiaire de sulfates d'alcoyle instables qui se décomposent ensuite, avec mise en liberté d'eau et du composé éthénique; l'acide régénéré devenant apte à entrer de nouveau en réaction. L'explication convenant, toutes choses égales d'ailleurs, pour les bisulfates comme pour l'acide libre.

* * *

L'obtention des composés éthéniques par enlèvement d'eau aux alcools le conduisit tout naturellement à déterminer le rôle catalytique des terres alcalines, dans la production des éthènes par arrachement d'une molécule d'hydracide aux dépens des composés halogénés, action relativement simple dans le cas des carbures halogénés, mais beaucoup plus complexe dans le cas des acides α -halogénés, à cause de la décomposition ultérieure du résidu, lequel n'est pas stable dans ces conditions.

C'est encore une réaction analogue qui se passe aux dépens des esters, en phase gazeuse, sur de la ponce sulfurique. Ici, c'est une

molécule d'alcool qui est arrachée, mais elle se décompose ensuite pour son propre compte, suivant les conditions de température.

Il faut rattacher au même groupe de recherches l'action des catalyseurs de déshydratation sur l'acide formique qui, on le sait, perd facilement une molécule d'eau. Les catalyseurs acides agissent brutalement et aboutissent à $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Il en est de même pour Al_2O_3 , par voie sèche. Mais la thiorine exerce une action qu'on peut considérer comme beaucoup plus douce, car elle aboutit à CO_2 sans hydrogène libre, ce qui implique au moins un passage par l'aldéhyde HCHO .

* * *

Un domaine plus intéressant encore, au moins pour les applications qui en sont devenues industrielles, c'est la déshydratation moins poussée, telle qu'elle peut s'exercer soit entre deux molécules d'alcools, identiques ou différents, soit entre une molécule d'alcool et une molécule d'un acide organique. C'est le double domaine de l'*éthérification* et de l'*estérification*. Senderens ne manqua pas de l'explorer. Il y trouva de brillants succès.

Comme il convenait, le premier objet d'étude de l'éthérification catalytique fut l'alcool éthylique, puisque le composé résultant, l'éther dit sulfurique, est depuis longtemps industriel. Senderens montra définitivement que les anciennes concentrations en acide sulfurique étaient non seulement inutiles mais même nuisibles, qu'on élevait suffisamment la température d'ébullition en additionnant l'alcool éthylique de 10 0/0 d'acide sulfurique à 66° B° et que dans ces conditions, où l'acide est à 3 molécules d'eau, le rendement en éther était optimum. Il montra également que, dans le cas de l'alcool méthylique, où la déshydratation monomoléculaire n'est pas à craindre, on pouvait élever la température à 160°, ce qui implique la formation d'un acide à 2 molécules d'eau seulement.

Il prépara ainsi les éthers correspondant à beaucoup d'alcools aliphatiques, aromatiques et arylaliphatiques; la proportion d'acide nécessaire diminuant, en général, à mesure que le poids moléculaire augmente.

Il donna à cette méthode une extension remarquable, en montrant qu'elle s'appliquait aussi à certains mélanges d'alcools, permettant ainsi la préparation d'éthers mixtes, qui ne s'obtenaient jusque-là que par la méthode de Williamson (halogénure d'alcoyle sur alcoolate sodique) ou différentes méthodes dérivées de celle-là.

En dépit de quelques restrictions dues à la structure de certaines molécules, la méthode de Senderens se révéla très générale, très puissante; elle permet d'obtenir, à l'échelle industrielle, des éthers déjà connus et d'en préparer d'autres qui n'avaient pas encore été décrits.

A l'action de l'acide sulfurique, Senderens ne manqua pas de comparer celle d'autres catalyseurs, déjà utilisés par ses prédécesseurs ou par lui-même, en particulier celle des bisulfates alcalins. Constatant, par exemple, que le bisulfate de potassium, dont la présence ne modifie pas le point d'ébullition du mélange, n'exerce

d'action qu'à partir des alcools en C_5 ; il en prit acte pour renforcer la conclusion déjà émise que les fortes concentrations en acide sulfurique, autrefois préconisées pour l'éthérification des alcools inférieurs, ne prouvaient pas du tout, comme on l'avait cru, la nécessité de fixer l'eau à enlever, ce qui eût été le propre d'une déshydratation chimique, mais bien la nécessité d'élever la température du mélange jusqu'au seuil d'action de la déshydratation catalytique. Et il ne s'agissait pas là d'un simple succès d'ordre théorique, celui du savant qui trouve une lumière nouvelle pour l'explication d'un phénomène, mais d'une véritable transformation dans la technique d'une industrie, celle de la préparation des éthers.

* * *

Comme l'éthérification, l'estérification consiste dans l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules, mais ici l'une est un alcool, l'autre est un acide: il en résulte un éther-sel, un *ester*. Dans l'opinion générale, on favorisait l'opération en fixant, au fur et à mesure, l'eau formée. En s'opposant à la réaction inverse, on reculait la limite d'estérification. A la lumière des faits observés dans la préparation catalytique des carbures éthéniques, Senderens en vint à supposer « un mécanisme semblable dans la formation des éthers-sels, et à utiliser, pour la préparation de ces éthers, les catalyseurs qui avaient servi à obtenir les carbures et à les employer à doses très faibles, dans ce second cas comme dans le premier. »

Cette nouvelle série de recherches fut poursuivie en commun avec Jean Aboulenc, son fidèle et dévoué collaborateur, au cours d'une période de 26 années.

Tout naturellement, les premiers essais furent effectués sur des mélanges équimoléculaires d'acide acétique et d'alcool éthylique à 95°.

Au bout d'une heure d'ébullition, 200 cm³ du mélange tel quel, fournissaient 17,8 0/0 de la quantité théorique d'ester. En présence de 10 g. de sulfate anhydre d'aluminium (quantité insuffisante pour fixer l'eau) on arrive à 62 0/0. La quantité équivalente de sulfate hydraté (incapable de fixer de l'eau) conduit encore à 36 0/0, alors que le sulfate de sodium anhydre (très avide d'eau) ne produit aucun effet. Le sulfate acide de potassium, très peu absorbant par rapport à l'eau, élève, au contraire, le rendement à 82 0/0. En abaissant la quantité de bisulfate à 2 g., soit 5 fois moins, on atteint encore 64 0/0. Incontestablement, il s'agit d'une véritable action catalytique.

Le terrain étant ainsi déblayé, les auteurs vont se limiter au catalyseur qui s'est révélé le meilleur: l'acide sulfurique, à la dose de 2 à 4 0/0 par rapport à l'acide organique mis en œuvre.

Le travail se divise en trois parties:

1° *Ethers issus d'un alcool et d'acides forméniques*. — Les auteurs étudient les monoacides (1) saturés, à savoir: l'acide formique et

(1) Nous nous excusons de ne pas reproduire les expressions mêmes, employées par les auteurs, d'acides *monobasiques*, *bibasiques*, qui nous semblent par trop contradictoires dans les termes.

un certain nombre d'homologues normaux ou ramifiés ; des mono-acides halogénés, tels que l'acide chloracétique, α -éthéniques ; tels que l'acide crotonique ; enfin des diacides : acide oxalique et homologues immédiats. Les alcools primaires soumis à l'estérification furent très variés. Un alcool secondaire, l'octanol-2, fut spécialement étudié. L'influence catalytique de SO_4H_2 fut nettement démontrée, même dans le cas de l'acide formique et de l'acide malonique où, contrairement à ce qu'on pouvait craindre, la décomposition de l'acide fut à peine sensible. Bien entendu, l'hypothèse de la formation intermédiaire d'un sulfate acide, puis d'un sulfate neutre, fut de nouveau envisagée et reconnue comme celle qui cadrerait le mieux avec les faits constatés.

2° *Ethers issus d'un alcool et d'un acide aromatique.* — Ici encore l'influence catalytique favorable de SO_4H_2 fut entièrement démontrée. Mais une distinction s'imposa entre les acides nucléaires, du type benzoïque et les acides extranucléaires. On savait déjà que les acides nucléaires présentent une certaine inertie, qu'ils sont, en d'autres termes, difficiles à estérifier, comme, aussi bien leurs esters sont difficiles à saponifier et à réduire. Le rôle de SO_4H_2 apparut plus complexe. Il fallut en élever les doses, et invoquer la formation de ses hydrates, pour expliquer la déshydratation qui caractérise l'estérification.

Les acides extranucléaires — on le sait de mieux en mieux aujourd'hui — se comportèrent d'une façon beaucoup plus comparable à celle des acides non aromatiques et SO_4H_2 y retrouva toute sa valeur d'utilisation comme catalyseur pur.

Parmi les alcools à estérifier, deux catégories surtout sollicitèrent l'attention des deux savants : le glycérol, à cause de leur étude antérieure sur la préparation de l'acroléine et les cyclanols, déjà connus pour leur aptitude à la déshydratation et, par ailleurs, trop nouvellement accessibles pour qu'il ne restât pas encore un grand nombre d'esters nouveaux à préparer.

Au sujet du glycérol, ils comparèrent minutieusement divers catalyseurs : acide sulfurique et sulfates. Ils établirent la supériorité manifeste de l'acide sulfurique à 1 0/0 et fixèrent les meilleures conditions pour son emploi.

A partir des cyclanols, ils montrèrent comment on pouvait, par SO_4H_2 , obtenir, avec d'excellents rendements, sans formation de carbures, toute une série d'esters correspondant aux acides aliphatiques et arylaliphatiques. De ces esters, un certain nombre avaient déjà été décrits, mais les constantes étaient assez imprécises. Beaucoup d'autres étaient nouveaux. Mais la supériorité de la nouvelle méthode se révélait par le fait que tous ces esters se rangeaient en séries parfaitement ordonnées du point de vue de leurs propriétés physiques ; ce qui est le meilleur critérium de pureté.

Une liste imposante d'environ 150 esters fut le fruit de ce beau travail.

Nous n'avons pas mentionné ici les esters correspondant aux acides du type benzoïque. Ce n'est pas que leur examen ait été omis. Mais c'est qu'on retrouva ici la difficulté notée plus haut, attribuable à l'inertie notable de ce type de carboxyle. Même avec

une proportion de 4 0/0 de SO_4H_2 dans le mélange, bien avant que l'estérification commence, c'est la déshydratation de l'alcool qui se produit. On obtient le carbure cyclohexénique, tout comme si l'acide benzoïque n'était pas là.

* * *

Dans cette grande série où Senderens devait exercer désormais toute son activité jusqu'à la fin, s'intercalèrent d'autres travaux qui s'y rattachaient nettement, mais s'appliquaient à des questions particulières, soulevées, çà et là, à l'occasion de la recherche principale.

Nous citerons particulièrement l'étude qu'il fut amené à faire, soit seul, soit avec Aboulenc, de l'action de SO_4H_2 sur le noyau des acides aromatiques dont il envisageait l'estérification. Ici encore s'accusèrent les différences entre acides nucléaires et extranucléaires. A 80° , les derniers se sulfonent facilement alors que les premiers se retrouvent intacts quand on les précipite par l'eau. Il en est de même de leurs esters. A noter une exception remarquable dans le cas de l'acide salicylique, due à la présence de la fonction phénol. Mais, en général, il faut des températures beaucoup plus élevées pour sulfoner les acides nucléaires.

Avec Aboulenc encore, il revint à l'hydrogénation catalytique des polyphénols, au moyen du nickel, réduit de son oxyde par la technique Sabatier-Senderens. Par voie sèche, l'opération se révéla peu aisée. Ils la réalisèrent, au contraire, facilement dans un appareil de grande capacité, en présence d'un solvant approprié eau ou alcool. Ils préparèrent ainsi des quantités importantes de cyclohexanediols (1-2, 1-3, 1-4) et de cyclohexanetriols (1.2.3, 1.2.4, 1.3.5, à partir des di- et triphénols. Les nitrophénols leur fournirent de même, en une seule opération, tous les aminophénols : soit les aminocyclohexanols, suivant la température.

Senderens revint aussi sur la question de la décomposition catalytique des acides acétiques monohalogénés (chlorés ou bromés) sous l'influence de divers catalyseurs, spécialement des oxydes du groupes alcalino-terreux. La réaction essentielle est un arrachement de XH aux dépens d'une molécule d'acide, tout à fait comparable à l'élimination de H_2O aux dépens d'une molécule d'alcool. C'est à cet objet que furent consacrées les deux dernières notes, publiées par l'abbé Senderens aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, en 1935. Les deux dernières, non pas parce que son grand âge l'avait réduit à l'inactivité. Il avait encore d'autres travaux en mains; la mort seule devait le réduire à l'inaction.

* * *

En marge, si l'on peut dire, de cette longue série si ordonnée qui commence à la réduction des oxydes de l'azote, aboutit à l'hydrogénation catalytique et se continue par les déshydrogénations et déshydratations catalytiques, l'activité scientifique de Senderens

n'avait pas manqué de s'exercer, d'ici de là, dans d'autres domaines que nous ne pouvons omettre d'indiquer rapidement.

Rappelons d'abord ses anciens travaux relatifs au vin et à ses ennemis, qui avaient fait l'objet de diverses brochures ou d'articles développés, publiés dans le *Journal d'Agriculture pratique du Midi de la France*, la *Revue de Viticulture*, le *Progrès agricole et viticole de Montpellier*.

Mais il faut citer à part une vingtaine d'articles qu'il rédigea pour le 2^e supplément du *Dictionnaire de Würtz* sur le propane, l'alcool propylique, l'acide propionique et leurs dérivés, et surtout le chapitre lumineux sur les *éthers-oxydes et éthers-sels d'acides minéraux*, que Grignard lui avait demandé pour son *Traité de Chimie organique* (T. V. 1937) et que nul ne pouvait présenter avec plus de compétence.

C'est enfin dans un groupe tout à fait spécial qu'il faut ranger deux ouvrages d'un autre ordre : l'*Apologie Scientifique de la Foi chrétienne*, par Duilhé de Saint-Projet, nouvelle Ed., 1 vol. in-12 de 541 pages et *Création et Evolution* par J. B. Senderens. Sur la foi du premier titre on pourrait croire que la part de Senderens se borna à *rééditer* un ouvrage qui avait connu un légitime succès. En réalité, ce fut une édition vraiment *nouvelle*, avec des suppressions portant sur des objets de discussion périmés, et d'importantes additions portant sur des questions qui ne s'étaient pas posées auparavant :

Création et Evolution, paru 25 ans plus tard, est un complément à l'œuvre précédente, examinant spécialement la question des origines : 1^o de la matière et du cosmos ; 2^o de la vie dans la plante et de la sensibilité chez l'animal, de l'homme et de sa destinée. Œuvre de discussion sereine et de haute portée scientifique où collaborèrent harmonieusement le Savant chimiste et le Docteur en philosophie qu'il était tout à la fois.

* * *

Chez l'abbé Senderens, l'homme était à la hauteur du Savant. Sa physionomie large et souriante respirait la cordialité et la simplicité. Un savoureux accent toulousain concourait à rendre charmante sa conversation toujours enjouée et bienveillante pour ses collègues, toujours encourageante pour les jeunes à qui il communiquait son ardeur pour la recherche.

Sa générosité de cœur se dissimulait volontiers. Mais elle était bien connue de tous ses familiers et de ceux qu'il laissait pénétrer dans son intimité.

Outre les soins pieux qu'il exerça à l'égard de sa famille, fort éprouvée par des revers injustifiés, nous avons pu savoir qu'il pourvut aux frais d'études et d'éducation de nombreux jeunes gens et en particulier des élèves de sa chère Maison de Garaison, à laquelle il resta étroitement attaché jusqu'à la fin de sa vie.

Ses qualités de cœur et d'esprit lui valurent de précieuses amitiés parmi les chimistes qu'il eut l'occasion de fréquenter, lorsque les circonstances l'eurent amené à se fixer temporairement à Paris.

Parmi les disparus, rappelons les noms de Moureu, G. Urbain, Le Bel, avec qui il fut étroitement lié. Mais combien d'autres, et des plus éminents, qui survivent, ce qui nous empêche de citer leurs noms, lui ont voué une amitié agissante et fidèle et lui firent le grand plaisir d'aller le voir, à l'occasion, dans sa « Chartreuse » de Barbachen, où la chapelle privée voisinait avec le laboratoire et où il était si heureux de les recevoir pour leur en faire les honneurs.

Ses relations bien connues avec les dirigeants des Etablissements Poulenc frères, puis Rhône-Poulenc, eurent pour origine l'application des procédés d'hydrogénation catalytique de Sabatier-Senderens.

Dès qu'il apparut qu'une utilisation industrielle pouvait en découler, MM. Poulenc frères, résolurent de créer à Toulouse de grands laboratoires de fabrication de produits organiques par ce procédé et ils demandèrent à l'abbé Senderens d'en assurer la direction. C'est à ce moment même que Senderens fit appel à la collaboration de Jean Aboulenc, qui ne devait plus cesser depuis lors.

Mais bientôt les applications de la catalyse débordèrent le cadre des laboratoires de Toulouse et Senderens accepta, en 1911, de venir à Ivry, à la grande usine des Etablissements Poulenc. Il y était quand la guerre survint, et il y resta pour se consacrer tout entier aux problèmes nouveaux et urgents posés à l'industrie pour les besoins de la Défense Nationale. Installé à demeure à l'usine, il y déploya une activité inlassable, sans souci des dangers quotidiens ou même des accidents, qui ne pouvaient manquer de se produire de temps à autre, au cours de recherches aussi périlleuses.

Au cours de cette longue collaboration, MM. Poulenc, on le conçoit, s'étaient attachés à l'homme autant qu'au savant. Entre eux et lui s'étaient noués des sentiments où l'amitié et la confiance réciproques tenaient la première place.

Mais l'âge étant venu, allait-il devoir renoncer à toute activité ? C'est alors que fut élaborée une combinaison inédite, pour permettre au Savant, qui n'était plus jeune, de retrouver le calme de la maison natale, tout en continuant la recherche scientifique, dont il n'aurait pu se passer sans se sentir déchu et impuissant.

Il se retirait à Barbachen, mais par les soins de la Société Poulenc frères d'abord, de la Société Chimique des usines chimiques Rhône-Poulenc ensuite, après la fusion, un laboratoire fut organisé chez lui, selon ses vues, pourvu des produits et du matériel nécessaires et où furent élaborées les Notes qu'il devait continuer de publier à l'Académie des Sciences. Un de ses plus chers amis, (G. Urbain) qui eut l'occasion de le visiter alors, traduisait ainsi ses impressions : « J'ai conservé un souvenir lumineux de mon séjour chez lui et je l'ai quitté en pensant que nul n'avait su mieux organiser sa vie conformément à ses croyances et à ses goûts, vie calme et transparente où il n'y avait d'autres soucis que de bien faire et de faire du bien. »

* * *

Il était sans ambition. Il n'a cherché ni les récompenses ni les honneurs. Cependant, il ne put les éviter tous. La Société Chimique

de France l'avait appelé au sein de son Conseil en 1910. Il fut président de la Section de Chimie aux Congrès de l'Association française pour l'avancement des Sciences, à Lille en 1909; à Tunis en 1913. La Société des Agriculteurs de France lui avait décerné sa Grande médaille de vermeil en 1904. Le prix Jecker lui fut attribué en 1905 par l'Académie des Sciences, en commun avec P. Sabatier. Bien plus tard, c'est-à-dire en 1922, il devait, sur la proposition unanime de la Section de Chimie, être nommé membre correspondant de l'Académie des Sciences. La Société chimique de Londres et la Société scientifique de Bruxelles avaient tenu à se l'attacher à titre de membre d'honneur. Enfin, en 1923, il fut fait Chevalier de la Légion d'honneur. Mais son titre suprême, celui qui vaut pour les chimistes du monde entier, c'est d'être le co-auteur du procédé Sabatier-Senderens.

* * *

Ses dernières années s'écoulèrent dans sa maison de Barbachen. Il continuait à travailler, mais ses voyages à Paris, dont l'unique objet était la présentation d'une Note à l'Académie, lui devinrent pénibles et s'espacèrent.

Vers le milieu de 1936, des symptômes de fatigue se manifestèrent, sans qu'il voulut y attacher d'importance et jusqu'au dernier jour, il continua sa vie habituelle de prière et d'étude. Presque sans maladie, presque sans souffrance, il s'éteignit le 26 septembre 1936, dans sa 81^e année.

Ses obsèques furent très simples, dans leur pompe rustique, encore que très solennelles par la présence de l'Evêque de Tarbes, M^{sr} Gerlier, à la veille de quitter Lourdes pour être Archevêque de Lyon et Cardinal.

Des télégrammes émus avaient été envoyés, parmi lesquels se détachent celui de l'Académie des Sciences, ceux de ses amis fervents : Jean Perrin, Georges Urbain. etc. M. Camille Poulenc, qui avait encore rendu visite à son vieil ami, le dimanche précédent, se fit l'interprète de la Société Chimique de France, dont il est président d'honneur et résuma les sentiments de tous en disant : « Mon cher ami, dormez en paix. Votre souvenir restera fidèlement gravé dans la mémoire de vos amis et de vos admirateurs, car vous avez été un grand savant, un grand français... ».

Publications et travaux de l'Abbé J. B. SENDERENS

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

- 1 1881 (Filhol [1]). Action du soufre sur diverses solutions métalliques, **93**, 152.
- 2 1881 (Filhol). Note relative à une nouvelle série de phosphates et d'arséniates, **93**, 388.

[1] Le nom inscrit ici est celui du collaborateur.

- 3 1882 (Filhol). Sur quelques phosphates neutres au tournesol, **94**, 649.
- 4 1882 (Filhol). Sur quelques arsénates neutres au tournesol, **95**, 343.
- 5 1883 (Filhol). Action du soufre sur les oxydes, **96**, 839.
- 6 1883 (Filhol). Action du soufre sur les phosphates alcalins, **96**, 1051.
- 7 1883 Sur un procédé rapide de chauffage des vins. Note présentée par Pasteur, **97**, 1502.
- 8 1887 Action du soufre sur l'ammoniaque et sur quelques bases métalliques en présence de l'eau, **104**, 58.
- 9 1887 Action de quelques métalloïdes sur les azotates d'argent et de cuivre en dissolution, **104**, 175.
- 10 1887 Action de quelques métaux sur le nitrate d'argent en dissolution étendue, **104**, 504.
- 11 1892 (Sabatier). Action de l'oxyde azotique sur les métaux, **114**, 1429.
- 12 1892 (Sabatier). Action de l'oxyde azotique sur les oxydes métalliques, **114**, 1476.
- 13 1893 (Sabatier). Sur le cuivre nitré, **115**, 756.
- 14 1895 (Sabatier). Action de l'oxyde azoteux sur les métaux et les oxydes métalliques, **120**, 618.
- 15 1895 (Sabatier). Sur la réduction de l'oxyde azotique par le fer ou le zinc humides, **120**, 1158.
- 16 1895 (Sabatier). Sur la réduction de l'oxyde azoteux par les métaux en présence de l'eau, **120**, 1212.
- 17 1897 (Sabatier). Action du nickel sur l'éthylène, **124**, 616.
- 18 1897 (Sabatier). Synthèse de l'éthane, **124**, 1358.
- 19 1899 (Sabatier). Hydrogénation de l'acétylène en présence du nickel, **128**, 173.
- 20 1900 (Sabatier). Action du cuivre sur l'acétylène : formation d'un carbure très condensé, le cuprène, **130**, 250.
- 21 1900 (Sabatier). Hydrogénation de l'acétylène en présence du cuivre, **130**, 1559.
- 22 1900 (Sabatier). Hydrogénation de l'acétylène en présence du fer ou du cobalt réduits, **130**, 1628.
- 23 1900 (Sabatier). Hydrogénation de l'éthylène en présence de divers métaux réduits, **130**, 1761.
- 24 1900 (Sabatier). Hydrogénation de l'acétylène et de l'éthylène en présence du platine divisé, **131**, 40.
- 25 1900 Action du nickel réduit sur l'acétylène, **131**, 187.
- 26 1900 (Sabatier). Action de divers métaux divisés : platine, cobalt, fer, sur l'acétylène et sur l'éthylène, **131**, 267.
- 27 1901 (Sabatier). Hydrogénations directes réalisées en présence du nickel réduit : préparation de l'hexahydrobenzène, **132**, 210.
- 28 1901 (Sabatier). Méthode générale de synthèse des naphènes, **132**, 566.
- 29 1901 (Sabatier). Hydrogénation de divers carbures aromatiques, **132**, 1254.

- 30 1901 (Sabatier). Nouvelle méthode de préparation de l'aniline et des alcalis analogues, **133**, 321.
- 31 1902 (Sabatier). Nouvelles synthèses du méthane, **134**, 514.
- 32 1902 (Sabatier). Hydrogénation directe des oxydes du carbone en présence de divers métaux divisés, **134**, 689.
- 33 1902 Sur le phosphate sesquisodique, **134**, 713.
- 34 1902 (Sabatier). Hydrogénation des carbures éthyléniques par la méthode de contact, **134**, 1127.
- 35 1902 (Sabatier). Synthèse de divers pétroles : contribution à la théorie de formation des pétroles naturels, **134**, 1185.
- 36 1902 (Sabatier). Hydrogénation directe des carbures acétyléniques par la méthode de contact, **135**, 87.
- 37 1902 (Sabatier). Réduction des dérivés nitrés par la méthode d'hydrogénation directe au contact des métaux divisés, **135**, 225.
- 38 1902 (Sabatier). Hydrogénation directe des oxydes de l'azote par la méthode de contact, **135**, 278.
- 39 1903 (Sabatier). Décomposition catalytique de l'alcool éthylique par les métaux divisés : formation régulière d'aldéhyde, **136**, 738.
- 40 1903 (Sabatier). Dédoublage catalytique des alcools par les métaux divisés : alcools primaires forméniques, **136**, 921.
- 41 1903 (Sabatier). Dédoublage catalytique des alcools par les métaux divisés : alcools allylique et benzylique, alcools secondaires et tertiaires, **136**, 983.
- 42 1903 (Sabatier). Transformation des aldéhydes et des cétones en alcools par hydrogénation catalytique, **137**, 301.
- 43 1903 (Sabatier). Préparation directe du cyclohexanol et de la cyclohexanone à partir du phénol, **137**, 1025.
- 44 1904 (Sabatier). Hydrogénation directe de l'aniline : synthèse de la cyclohexylamine et de deux autres amines nouvelles, **138**, 457.
- 45 1904 (Sabatier). Hydrogénation directe des homologues de l'aniline, **138**, 1257.
- 46 1905 (Sabatier). Application aux nitriles de la méthode d'hydrogénation directe par catalyse : synthèse d'amines primaires secondaires et tertiaires, **140**, 482.
- 47 1907 Sur les pouvoirs réducteur et catalytique du carbone amorphe vis-à-vis des alcools, **144**, 381.
- 48 1907 Déshydratation catalytique des alcools par le phosphore amorphe et les phosphates, **144**, 1109.
- 49 1908 Sur le pouvoir catalyseur de la silice et de l'alumine. **146**, 125.
- 50 1908 Déshydratation catalytique des composés organiques, **146**, 1211.
- 51 1909 Sur une nouvelle méthode de préparation des oxydes alcooliques, **148**, 227.
- 52 1909 Préparation catalytique des cétones, **148**, 927.
- 53 1909 Catalyse des acides forméniques, **149**, 213.

- 54 1909 Préparation catalytique des cétones grasses dissymétriques, **149**, 995.
- 55 1910 Préparation catalytique des cétones aromatiques, **150**, 111.
- 56 1910 Catalyse des acides aromatiques, **150**, 702.
- 57 1910 Cétones dérivées de l'acide benzoïque et de l'acide phénylacétique, **150**, 1336.
- 58 1910 Réactions catalytiques, par voie humide, fondées sur l'emploi du sulfate d'alumine, **151**, 392.
- 59 1910 Préparation catalytique de l'acroléine, **151**, 530.
- 60 1911 Cétones dérivées des acides toluïques, ortho, méta et para, **152**, 90.
- 61 1911 Cétones dérivées de l'acide phénylpropionique, **152**, 384.
- 62 1911 (Aboulenc). Préparation catalytique, par voie humide, des éthers-sels issus des acides forméniques, **152**, 1671.
- 63 1911 (Aboulenc). Ethérification catalytique, par voie humide, des acides aromatiques, **152**, 1855.
- 64 1911 (Aboulenc). Ethérification catalytique par voie humide, des acides bibasiques, **153**, 881.
- 65 1912 Déshydratation catalytique des alcools forméniques, par voie humide, au moyen de l'acide sulfurique, **154**, 777.
- 66 1912 Catalyse des cyclanols, par voie humide, au moyen de l'acide sulfurique : préparation des cyclènes, **154**, 1168.
- 67 1912 Sur l'emploi des carbonates dans la préparation catalytique des cétones, **154**, 1518.
- 68 1912 (Aboulenc). Préparation catalytique, par voie humide, des éthers-sels issus des cyclanols et des acides organiques, **155**, 168.
- 69 1912 (Aboulenc). Ethers-sels dérivés des cyclanols et des acides forméniques, **155**, 1012.
- 70 1912 (Aboulenc). Ethérification des cyclanols par les acides aromatiques, **155**, 1254.
- 71 1913 (Aboulenc). Ethers-sels dérivés de l'octanol-2 par le procédé des auteurs. Observation sur le principe de la méthode, **156**, 162.
- 72 1913 Oxydation des alcools sous l'influence de la chaleur seule **156**, 1909.
- 73 1914 (Aboulenc). Ethérification de la glycérine par l'acide acétique en présence de catalyseurs, **158**, 581.
- 74 1920 Hydrogénation catalytique du lactose, **170**, 47.
- 75 1920 Déshydratation catalytique de l'alcool amylique de fermentation, **170**, 916.
- 76 1920 (Aboulenc). Décomposition catalytique des acides gras par le carbone, **170**, 1064.
- 77 1921 Décomposition catalytique des acides chloracétiques, **172**, 155.
- 78 1921 (Aboulenc). Décomposition catalytique des acides bromacétiques et des mélanges de brome et d'acide acétique, **172**, 1585.
- 79 1921 (Aboulenc). Hydrogénation catalytique des polyphénols par voie humide, **173**, 1365.

- 80 1922 (Aboulenc). Préparation catalytique des cyclohexane-diols, **174**, 616.
- 81 1923 Déshydratation catalytique des alcools par l'acide sulfurique étendu, **176**, 813.
- 82 1923 Sur la fabrication des oxydes d'éthyle et de méthyle, **177**, 15.
- 83 1923 (Aboulenc). Préparation catalytique des aminocyclanols, **177**, 158.
- 84 1923 Déshydratation catalytique des alcools hydroaromatiques, **177**, 1183.
- 85 1924 Préparation catalytique des éthers benzyliques, **178**, 1412.
- 86 1924 Méthode générale de préparation des éthers-oxydes, **179**, 1015.
- 87 1925 Préparation des cyclohexénols par déshydratation catalytique des cyclohexanediols, **180**, 790.
- 88 1925 Préparation des éthers-oxydes de la série grasse, **181**, 698.
- 89 1926 Ethérification des alcools aromatiques, **182**, 612.
- 90 1926 (Aboulenc). Ethérification des alcools hydroaromatiques, **183**, 830.
- 91 1927 Dédoublment catalytique de l'acide formique, **184**, 856.
- 92 1928 (Aboulenc). Action de SO_4H_2 sur les acides aromatiques : acides sulfoaromatiques, **186**, 1497.
- 93 1928 Déshydratation catalytique des alcools par les bisulfates alcalins, **187**, 1102.
- 94 1929 Préparation des éthers-oxydes des alcools aromatiques par action catalytique des bisulfates alcalins, **188**, 1073.
- 95 1930 (Aboulenc). Déshydratation catalytique des acides forméniques par les bisulfates alcalins, **190**, 150.
- 96 1930 Déshydratation catalytique en phase gazeuse des alcools forméniques en présence des bisulfatés alcalins, **190**, 1167.
- 97 1931 Déshydratation catalytique en phase gazeuse des alcools forméniques en présence de la ponce sulfurique et phosphorique, **192**, 1335.
- 98 1931 Hydratation comparée de l'acide sulfurique et des bisulfates alcalins, ses rapports avec l'activité catalytique, **192**, 1422.
- 99 1932 Sur la valeur comparative de divers catalyseurs dans la formation des éthers-sels, **194**, 809.
- 100 1933 Décomposition catalytique, en phase gazeuse, des éthers-sels des acides forméniques par la ponce sulfurique, **196**, 979.
- 101 1934 Action de l'acide sulfurique à froid et à température peu élevée sur les acides et les éthers aromatiques, **198**, 1655.
- 102 1934 Action de l'acide sulfurique à froid et à température peu élevée sur les éthers aromatiques, **198**, 1827.
- 103 1935 Dédoublment catalytique des dérivés monochlorés forméniques, **200**, 612.

- 104 1935 Dédoublément catalytique des dérivés monobromés forméniques, **200**, 2137.
105 1936 (Aboulenc). Action des terres alcalines anhydres sur les carbures forméniques monohalogénés, **202**, 104.

Bulletin de la Société chimique de France.

- 1 1889 Sur un nouveau bisulfate de potasse [3], **2**, 728.
- 2 1892 (Sabatier). Action de l'oxyde azotique sur les métaux et les oxydes métalliques [3], **7**, 502.
- 3 1892 Action du soufre en présence de l'eau sur les sels formés par les acides polybasiques [3], **7**, 511.
- 4 1893 (Sabatier). Action du peroxyde d'azote sur les métaux et les oxydes métalliques [3], **9**, 668.
- 5 1893 (Sabatier). Sur une nouvelle classe de combinaisons : les métaux nitrés [3], **9**, 669.
- 6 1894 Sur un cas singulier de précipitation métallique [3], **11**, 124.
- 7 1894 Sur un orthoazotate plombique [3], **11**, 1165.
- 8 1895 (Sabatier). Sur la réduction de l'oxyde azotique par le fer ou le zinc humides [3], **13**, 790.
- 9 1895 (Sabatier). Sur la réduction de l'oxyde azoteux par les métaux en présence de l'eau [3], **13**, 794.
- 10 1895 (Sabatier). Action de l'acide azoteux sur les métaux et sur les oxydes métalliques [3], **13**, 870.
- 11 1896 Recherches sur les précipitations métalliques [3], **15**, 208.
- 12 1896 Action du fer sur les azotates métalliques en dissolution. Allotropie et passivité du fer [3], **15**, 691.
- 13 1896 Action de l'hydrogène sur les solutions d'azotate d'argent. Purification de l'hydrogène [3], **15**, 991.
- 14 1896 Sur un nouveau mode de combinaisons métalliques. Alliages du cadmium avec l'argent et le cuivre [3], **15**, 1241.
- 15 1897 Nouvelles recherches sur les précipitations métalliques [3], **17**, 271.
- 16 1897 Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium. Réponse aux remarques de M. Tommasi [3], **17**, 584.
- 17 1899 Sur un nouvel acide antimonique soluble et sur les antimoniates [3], **21**, 47.
- 18 1901 (Sabatier). Hydrogénation des carbures incomplets en présence de divers métaux divisés [3], **25**, 671.
- 19 1901 (Sabatier). Action de divers métaux divisés sur l'éthylène et l'acétylène [3], **25**, 678.
- 20 1905 (Sabatier). Sur une nouvelle méthode permettant de distinguer les alcools primaires, secondaires ou tertiaires [3], **33**, 263.
- 21 1905 (Sabatier). Hydrogénation catalytique des éthers-oxydes en présence de Ni réduit [3], **33**, 616.
- 22 1906 (Sabatier). Hydrogénation catalytique de la phénylhydrazine et de l'azobenzène [3], **35**, 259.

- 23 1908 Déshydratation catalytique par le sulfate de calcium et par différents sels [4], 3, 564.
- 24 1908 Déshydratation catalytique des alcools par le sulfate de calcium et le silicate d'aluminium [4], 3, 633.
- 25 1909 Condensations moléculaires par catalyse [4], 5, 480.
- 26 1909 Recherches sur la catalyse des acides forméniques [4], 5, 905.
- 27 1910 Nouvelle méthode de préparation des oximes et des semi-carbazones [4], 7, 651.
- 28 1912 (Aboulenc). Contribution à l'étude du nickel en tant que catalyseur [4], 11, 641.
- 29 1913 (Aboulenc). Ethers-sels dérivés de l'octanol-2 par le procédé des auteurs. Observation sur le principe de la méthode [4], 13, 586.
- 30 1913 Nouvelles applications de la catalyse [4], 13, 628.
- 31 1914 Sur la valeur comparative des catalyseurs dans la préparation des cétones [4], 15, 84.
- 32 1914 (Aboulenc). Préparation catalytique de quelques éthers de la glycérine [4], 15, 266.
- 33 1914 Observations concernant le travail de M. Brochet sur l'hydrogénation et réduction des liquides par Ni sous pression [4], 15, 587.
- 34 1914 Sur l'emploi du nickel et de ses oxydes dans la catalyse [4], 15, 769.
- 35 1915 (Aboulenc). Sur l'emploi du nickel et de ses oxydes en catalyse [4], 17, 14.

Annales de Chimie et de Physique (Annales de Chimie).

- 1 1896 (Sabatier). Recherches sur les oxydes de l'azote (oxyde azotique, oxyde azoteux, peroxyde d'azote) [7], 7, 348.
- 2 1905 (Sabatier). Nouvelles méthodes générales d'hydrogénation et de dédoublement moléculaire basées sur l'emploi des métaux divisés [8], 4, 452.
- 3 1912 Déshydratation catalytique des alcools par voie sèche [8], 25, 449.
- 4 1913 Préparation catalytique des cétones grasses et aromatiques [8], 28, 373.
- 5 1920 Oxydation catalytique des alcools par l'emploi des oxydes métalliques et les métaux divisés [9], 13, 284.
- 6 1922 Déshydratation catalytique des alcools par voie humide. 1^{re} partie. Oléfines et cyclènes [9], 18, 117.
- 7 1922 (Aboulenc). Déshydratation catalytique des alcools par voie humide. 2^e partie [9], 18, 145.

Publications diverses (1).

- 1883 (Fillhol). Analyse des nouvelles sources minérales de Bagnères-de-Bigorre (Brochure de 16 p.).

(1) Pour ces publications, jusqu'à 1900, nous reproduisons textuellement la *Notice sur les travaux scientifiques* de J.-B. SENDRENS, publiée par l'auteur en 1912.

- 1884 Nouveau procédé pour le chauffage des vins (Brochure de 30 p. 2^e édition. Librairie Ed. Privat, Toulouse).
- 1887 Traitement du mildiou ou peronospora (Conférence publiée dans le *Journ. d'Agric. prat. du Midi de la France*, 1888, 79, 24 p.).
- 1890 Quels sont les vrais insecticides contre le phylloxéra ? (Brochure de 80 p. Librairie Privat, Toulouse).
- 1893 Du plâtrage et du déplâtrage des vins (*Journ. d'Agric. prat.*, 14 p.).
- 1894 Origines du soufrage dans la grande culture (*Journ. d'Agric. prat.*, 10 p.).
- 1896 Le Blackrot. Conférence faite à l'exposition des vins (*Journ. d'Agric. prat.*, 16 p.).
- 1897 Sur un état allotropique du phosphore : le phosphore neigeux (Congrès de Fribourg, 7^e section, p. 107).
- 1897 Sur la valeur comparée des préparations cupriques dans le traitement du mildiou et du Blackrot (Compte-Rendu du Congrès de Bordeaux et *Journ. d'Agric. prat.*, 12 p.).
- 1897 Expérience sur le traitement du Blackrot (*Revue de Viticulture*, 16 p.).
- 1897 Vinification et conservation des vins (Librairie Privat, Toulouse, 16 p.).
- 1898 Nouveaux procédés de vinification (*Journ. d'Agric. prat.*, 16 p.).
- 1898 Traitement du Blackrot (Brochure de 24 p. Librairie Privat, Toulouse).
- 1899 Nouvelles expériences sur le traitement du Blackrot (*Progrès agricole et viticole* de Montpellier, 24 p.).
- 1900 Etude sur les vins des nouveaux producteurs directs (*Progrès agricole et viticole*, 10 p.).
- 1906 Dictionnaire de Chimie de Wurtz, 2^e suppl. (Articles : propane, alcool propylle, acide propionique et leurs dérivés).
- 1912 Aperçu sur les récentes méthodes de catalyse et leurs applications (*Revue des Questions scientifiques*, Bruxelles, 1912, LXXII, 447, 59 p.).
- 1924 Les procédés actuels de catalyse et leurs applications industrielles. *Techn. Mod.*, 16, 438.
- 1926 La catalyse par l'acide sulfurique. (*Ann. Soc. Scient. de Bruxelles*, 46, 67, 24 p.).
- Apologie scientifique de la Foi chrétienne, par Mgr. Duilbé de Saint Projet. Nouvelle Ed. 1 vol. in-12 de 541 p., Paris, Poussielgue ; Toulouse, Ed. Privat.
- 1928 Création et Evolution, Paris, Bloud et Gay, 159 p.
- 1937 Ethers-oxydes. Ethers-sels des acides minéraux. Traité de Chimie organique de Grignard. T. V., pp. 977-1003, Paris, Masson.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

SÉANCE DU VENDREDI 28 OCTOBRE 1938.

Presidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

M. le PRÉSIDENT fait part dans les termes suivants du décès du Professeur Nicolas PARRAVANO.

Depuis notre dernière réunion, nous avons appris avec une surprise douloureuse la mort tout à fait inattendue d'un de nos membres d'honneur, le professeur Nicolas PARRAVANO, membre de l'Académie royale d'Italie et de l'Académie pontificale qui, il y a quelques mois à peine, présidait de façon si magistrale le X^e Congrès International de Chimie pure et appliquée et recevait, à cette occasion, avec une affabilité si parfaite, les nombreux congressistes étrangers et avec une cordialité toute particulière, parmi eux, les Français. Il paraissait alors en parfaite santé et son activité, sa bonne humeur, malgré le labeur écrasant du Congrès, faisait l'admiration de tous. Il s'est éteint brusquement dans la nuit du 9 au 10 août à Fuggi où il était venu prendre un repos bien gagné.

Le professeur Nicolas PARRAVANO était né le 21 juillet 1883 à Fontana Liri dans la province de Rome. Docteur en 1904, assistant à l'Institut de Chimie de Rome en 1905, privat-docent en 1908, vice-directeur du laboratoire de Substances explosives en 1909, il est nommé en 1913 professeur de Chimie appliquée à l'Université de Padoue puis de Chimie physique à l'Université de Florence. C'est en 1919 qu'il est appelé à la chaire de Chimie générale de l'Université de Rome, illustrée avant lui par Cannizzarro et Paterno.

PARRAVANO fut un grand réalisateur qui, dans sa carrière, participa heureusement au développement de la science et de l'industrie chimiques de son pays.

A Milan il fondait l'Institut Ernesto Breda attaché plus spécialement à l'étude et aux applications des métaux ; rédacteur de la *Gazetta Chimica Italiana*, il collabore activement en 1904 à la fondation des *Annali di Chimica Applicata*.

Il se dépensait sans compter dans une foule de comités italiens : Conseil supérieur de l'Instruction industrielle, président du Comité de Chimie, du Conseil national de la Recherche, de la Fédération nationale des Industries chimiques, de la Commission supérieure des explosifs, du Conseil de la Santé publique, etc.

Sa notoriété avait largement dépassé les frontières de son pays et lui avait valu son élection comme Président de l'Union internationale de Chimie, rôle délicat dans lequel il a su gagner, grâce à son autorité bienveillante et à la connaissance approfondie de plusieurs langues, l'estime et la considération de ses collègues étrangers.

C'est PARRAVANO qui a organisé avec une maîtrise incomparable ce magnifique Congrès de Rome qui fut un remarquable modèle d'organisation dont près de 3000 chimistes venus du monde entier, et tout particulièrement les Français, garderont un souvenir impérissable. La grande et sympathique figure de PARRAVANO restera pour eux étroitement associée à ce souvenir.

Son œuvre scientifique est considérable et porte aussi bien sur la chimie théorique que sur ses applications.

Les travaux théoriques de PARRAVANO ont plus spécialement porté sur l'étude des alliages. De nombreux alliages binaires, en particulier de manganèse et de zinc, de manganèse et d'or, de cuivre et de zinc, d'or et d'argent, d'antimoine et de potassium, d'antimoine et d'arsenic, d'arsenic et d'étain, ont été étudiés par lui, mais PARRAVANO s'est attaqué plus particulièrement à l'étude d'alliages plus compliqués, ternaires ou quaternaires, de métaux tels que le nickel, le cuivre, l'or, l'argent, l'étain, le plomb, le bismuth, le cadmium, le fer, le manganèse, etc... Il s'est attaché à débrouiller la constitution de ces alliages complexes, non seulement dans les conditions où leur solubilité est complète à l'état liquide mais encore dans les cas où des lacunes de solubilité apparaissent.

En dehors de ce domaine, PARRAVANO s'est attaqué à une foule de problèmes chimiques présentant un intérêt théorique ou un intérêt pratique pour son pays : on trouve dans l'œuvre de PARRAVANO et de son école des notes concernant les tungstates anhydres, les phosphates et pyrophosphates, les sulfoantimoniures de cuivre, la magnésie, l'alumine, la constitution des leucites et de divers calcaires italiens, les transformations allotropiques du quartz ; des recherches sur la réduction de divers sulfures métalliques par l'alcool, par le carbone, par l'hydrogène, sur la réduction des halogénures métalliques par l'hydrogène, sur la tension de dissociation de divers chlorures, borates et sulfures, sur les gaz occlus dans les métaux (argent, fer) sur l'hydrolyse des sulfates de titane, etc.

PARRAVANO a donc été un grand savant dont l'activité a été féconde tant au point de vue du développement de la science chimique et de ses applications en Italie, qu'au point de vue des relations entre les chimistes des divers pays.

La Société Chimique de France avait, l'an dernier, tenu à honorer les mérites exceptionnels de PARRAVANO en l'élevant à l'unanimité Membre d'Honneur et en lui remettant solennellement, à cette occasion, la médaille Lavoisier. C'est donc avec une douleur profonde que nous voyons si prématurément disparaître notre illustre collègue.

Au nom de la Société Chimique de France j'adresse à la famille de PARRAVANO et à l'Université de Rome nos plus sincères condoléances et l'expression de notre douloureuse sympathie.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. BADER, 69, rue du Général-Conrad, Strasbourg (Bas-Rhin),
présenté par MM. DELARY et CHAMPETIER.

M. BAUERSCHMITT (André), Pharmacien, Interne en Pharmacie

à l'Hôpital Hérold, 7, place du Danube, Paris (19°), présenté par MM. G. ANTOINE et E. KAHANE.

M. COMASTRI (Horacio), Etudiant en Chimie, Corrientes 4568, Buenos-Aires (Rép. Argentine), présenté par MM. ZAPPI et DELABY.

M. GAMBERINI (Giordano), Professeur, Ravenna (Italie), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. GIBERT (René), Licencié ès sciences, Préparateur de Chimie, 10, place de la Chapelle-de-Jaude, Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme), présenté par MM. THOMAS et RAMEAUD.

M. KELLER (Jacques), Ingénieur-Chimiste aux Etablissements Kuhlmann, 3, rue Froidevaux, Paris (14°), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. PIERRON (Paul), Licencié ès science, Assistant à la Faculté des Sciences de Lyon, 26, quai Saint-Vincent, Lyon (Rhône), présenté par MM. LOCQUIN et LEMARCHANDS.

M. VAUTIER (Georges), Directeur-Administrateur des Usines de l'Allondon S. A., Parfums synthétiques, 8, avenue Percier, Paris (8°), présenté par MM. SABBATY et PALFRAY.

M. PIGANOL (Pierre), Agrégé des Sciences Physiques, 40, rue de la Voie-Verte, Paris, (14°), présenté par MM. DULOU et DUPONT.

La Société a reçu les plis cachetés suivants :

N° 757 (11 juillet 1938), de M. QUELET. — N° 758 (12 juillet 1938), de M. RONCERAY. — N° 759 (20 juillet 1938), des Etablissements ROURE-BERTRAND fils et J. DUPONT. — N° 760 (21 juillet 1938), de la Société PROGIL. — N° 761 (25 juillet 1938), de M. LAUTHÉ. — N° 762 (4 août 1938), de M. MOREL. — N° 763 (20 août 1938), de M. FOEX. — N° 764 (14 septembre 1938), de M. BOUGAULT. — N° 765 (22 septembre 1938), des Etablissements ROURE-BERTRAND fils et J. DUPONT. — Nos 766 et 767 (26 octobre 1938), de M. GESTEAU.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Il memorandum del chimico, par le Dr Ing. G. GAMBÉRINI. Edit., V. Lavaguolo, Turin, 1938.

Etude et pyrogénéation de quelques sels manganeux, par Marcel CHAIGNEAU, docteur en pharmacie. Imprimerie Union, Paris, 1938.

La formation des ingénieurs-chimistes, par H. GAULT. Extrait de la *Revue de Chimie Industrielle*, Paris, Gauthier-Villars, 1938.

Über die oxydation der sorbinsäure und insbesondere ihres méthylesters mit molekularem und peroxydischem sauerstoff, par Pekka HEINÄNEN, Helsinki, 1938.

M. LE PRÉSIDENT fait part de sa visite au *Laboratoire Central de Traitements chimiques* de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique, à Vitry. A la demande de M. G. URBAIN, directeur de ce Laboratoire, il indique les possibilités qu'offre ce nouveau centre aux chercheurs pour le traitement de grandes quantités de produits (fractionnements de terres rares, isolement d'hormones ou de vitamines, préparation de produits non commerciaux) et suggère

aux membres de la Société Chimique d'utiliser les ressources de ce laboratoire pour leurs recherches.

M. EMSCHVILLER communique, sur la formation d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques.

L'auteur a déjà signalé la production d'anhydride iodique par oxydation photochimique d'iodures organiques : les rendements, rapportés à l'iode total libéré, étaient de l'ordre de 10 0/0 pour l'iodure de méthylène, 6 0/0 pour l'iodure d'éthylidène, 1 0/0 pour les iodures de méthyle et d'éthyle.

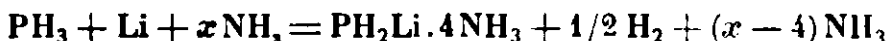
D'une étude détaillée du cas de l'iodure de méthylène, il résultait que la formation d'anhydride iodique était vraisemblablement attribuable à l'intervention de composés peroxygénés, un doute subsistant sur le point de savoir si ces composés peroxygénés étaient issus de l'oxydation directe de l'iodure organique ou de l'oxydation secondaire de corps aldéhydiques produits par photoxydation de l'iodure.

C'est ce doute qu'ont permis de lever de nouvelles recherches. La photoxydation du tétraiodure de carbone solide produisant elle aussi de l'anhydride iodique (rendement 2 0/0), la preuve est faite que la formation d'anhydride iodique est bien liée à la photoxydation même des iodures. La photoxydation de l'iodoforme solide donne également de l'anhydride iodique (rendement 0,5 0/0).

Il est difficile encore de préciser le rôle exact joué par les composés oxyiodés intermédiaires dans l'oxydation des iodures organiques, mais il y a des raisons de penser qu'ils peuvent intervenir comme catalyseurs d'oxydation.

M. C. LEGOUX expose ses travaux « *Sur quelques phosphures de lithium* ».

Par action de l'hydrogène phosphoré PH_3 sur une solution de Li dans NH_3 liquide à l'abri de l'air, on obtient le composé $\text{PH}_2\text{Li} \cdot 4\text{NH}_3$, suivant l'équation :



Ce composé microcristallin blanc, cubique, se décompose à 0° sous l'action du vide en donnant lieu aux équilibres :



A température plus élevée, on a la décomposition suivant le schéma :



Le phosphore monohydrogéné PHLi_2 est le premier composé mentionné du type PHM_2 . Il est aux imidures NHM_2 ce que les phosphures dihydrogénés PH_2M sont aux amidures NH_2M .

MM. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER font une communication intitulée : *Le nickel de Raney, agent de désulfuration*.

Les auteurs confirment, en la précisant, l'action du nickel de Raney observée par M. AUBRY sur les hyposulfites alcalins. En ce qui concerne les sulfites alcalins, dont le même auteur a étudié l'action à 100°, ils ont observé qu'elle s'effectue avec lenteur dès la température ordinaire.

A ces faits, qui montrent déjà l'affinité du nickel de Raney pour le soufre, on peut ajouter que les sulfures alcalins, les tétrathionates alcalins et les hydrosulfites alcalins réagissent avec le même réactif en donnant toujours du sulfure de nickel et de la soude libre.

Les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain sont séparables en deux groupes par leur action sur le nickel ; tous les trois cèdent leur soufre au nickel, mais tandis que l'arsenic et l'étain sont précipités à l'état de sulfo-arséniure et de sulfo-antimoniure de nickel, l'étain reste en dissolution à l'état de stannate alcalin.

De nombreux composés organiques soufrés de fonctions diverses sont désulfurés par le nickel de Raney ; il en est ainsi des sulfo-cyanures alcalins, des rhodanines et acides sulthydrylés, des thiourées, de la thiosemicarbazide, et des thiosemicarbazones, des sulfoxytriazines, des thioacétates des mono- et dithioglycolates, des composés thiophéniques, etc.

Dans beaucoup de cas, cette désulfuration peut servir de point de départ à un dosage du soufre, en partant du sulfure de nickel formé qui libère aisément l'hydrogène sulfuré facilement dosable par iodométrie.

Considération sur le mécanisme de la catalyse par les métaux,
par MM. Georges DUPONT et Pierre PIGANOL.

Comme suite à leur précédente communication sur la catalyse par les métaux divisés, les auteurs exposent la théorie suivante. Les métaux sont capables d'adsorber et d'activer l'hydrogène mais ont peu d'action sur les accepteurs organiques. Ceux-ci, au contraire, et le fait est bien connu par le grand usage qui en est fait pour la flottation, sont sélectivement adsorbés par divers composés métalliques. Ce fait explique l'action si remarquable des promoteurs : c'est au contact d'une phase métallique agissant sur l'accepteur et d'une phase métallique agissant sur l'hydrogène que les deux corps se trouveront en état de réagir.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Recherches sur l'acide sulfoacétique et ses dérivés.

Poursuivant ses travaux sur l'acide sulfoacétique (Voir *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, **5**, 808), M. VIEILLEFOSSE a obtenu les nouveaux composés suivants :

Monoester éthylique $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; monoester propy-

lique $\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_8$ (par estérification directe) et les sels de Ba correspondant. Monochlorure monoester éthylique $\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{Eb}_5 : 106^\circ$; $d_{16} = 1,394$; $n_D^{19} = 1,460$) et monochlorure monoester propylique $\text{SO}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ ($\text{Eb}_7 : 115^\circ$; $d_{15,7} = 1,329$; $n_D^{21} = 1,462$) (par SOCl_2 à 120° en tube scellé sur les monoesters). Diphénylamides correspondantes :

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (F. 72° et

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ (F. 53°).

Diester éthylique $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ($\text{Eb}_{1/2} : 116^\circ, 3$; $d_{16} = 1,232$; $n_D^{21} = 1,436$) et diester propylique $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_7$ ($\text{Eb}_{1/4} : 112^\circ, 3$; $d_{15} = 1,159$; $n_D^{20} = 1,440$) par l'action sur le monochlorure monoester de l'alcoolate correspondant. Diester phénylique (F. $77^\circ, 5$); diester α -naphtylique (F. 94°) et diester β -naphtylique (F. 131 - 132°) (par le dichlorure et les phénols correspondants).

SÉANCE DU 3 NOVEMBRE 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

La Société Chimique de France s'est réunie le jeudi 3 novembre 1938, à 17 heures, dans l'amphithéâtre de la Maison de la Chimie pour commémorer le centenaire de la naissance d'Ernest SOLVAY.

A la séance assistaient les représentants de la famille SOLVAY et de la Société SOLVAY, M. PENY, Président de la Société Chimique Belge et nos collègues belges les professeurs SWARTS et CHAVANNES.

M. le PRÉSIDENT prononce les quelques paroles suivantes :

Mesdames, Messieurs,

Par la cérémonie d'aujourd'hui, la Société Chimique de France n'a pas voulu seulement exprimer son admiration profonde pour Ernest SOLVAY, ce grand industriel belge dont la renommée a singulièrement dépassé les frontières de son pays, ce philanthrope éclairé dont la générosité s'est si largement manifestée tant dans des œuvres sociales diverses que dans la création et la dotation d'Instituts scientifiques.

La Société Chimique a un devoir de reconnaissance plus précis, car elle a directement bénéficié des largesses d'Ernest SOLVAY. Voici dans quelles circonstances :

En 1919, l'Association internationale de chimie décidait de se dissoudre et de restituer à Ernest SOLVAY les fonds importants que celui-ci avait mis à sa disposition.

A la demande d'HALLER, M. SOLVAY décida de donner une grosse partie de ces fonds à la Société Chimique de France qui est (disaient les considérants) « la plus ancienne et la plus prospère des Sociétés Chimiques de langue latine et celle qui aura la plus lourde charge après la guerre ».

Voici le passage principal de la lettre par laquelle Ernest SOLVAY annonçait ce don à HALLER.

« Je me souviens de tout ce que la Chimie doit à la Science et aux Savants français dont les noms immortels sont gravés dans toutes les mémoires et j'apprécie tout ce qu'elle continue à devoir à leurs dignes continuateurs actuels, héritiers du clair génie français, toujours fécond, toujours égal à lui-même ; j'ai la conviction que, pour servir les intérêts de la Science, je ne pourrai faire meilleur emploi du capital susdit qu'en le consacrant à faciliter la tâche des éminents chimistes et physicochimistes qui poursuivent glorieusement en France l'œuvre de leurs grands devanciers. »

On peut dire que ce don généreux a permis à la Société Chimique d'envisager le développement si désirable de son *Bulletin* et a contribué nettement à donner à celui-ci l'ampleur que nous lui connaissons aujourd'hui.

C'est donc un sentiment de profonde reconnaissance de tous les chimistes français que nous tenons à exprimer ici à la mémoire d'Ernest SOLVAY, en présence des représentants de sa famille et des continuateurs de son œuvre, ainsi que de nos collègues et amis belges que je remercie de tout cœur d'avoir bien voulu assister à cette cérémonie.

La vie et l'œuvre de notre éminent bienfaiteur, va être brièvement retracée devant vous, par notre collègue le P^r ETIENNE, de l'Ecole Supérieure des Mines, ancien membre de notre Conseil.

Je lui donne sans plus tarder la parole :

Dans un exposé particulièrement brillant et documenté, M. le P^r ETIENNE, expose alors la vie et l'œuvre d'Ernest SOLVAY. Il retrace l'histoire du développement du procédé SOLVAY et de ses conséquences industrielles et économiques. Il fait le portrait du grand réalisateur que fut Ernest SOLVAY et met en relief ses conceptions et son œuvre sociale.

Cette conférence, longuement applaudie, paraîtra prochainement dans notre *Bulletin*.

Le soir, un banquet réunit à la Maison de la Chimie les représentants de la famille de la Société Solvay, des chimistes belges et les membres et anciens membres du Conseil de la Société Chimique de France. Des allocutions furent prononcées par M. G. DUPONT, Président de la Société Chimique de France, M. PÉNY, Président de la Société Chimique Belge, M. Ernest SOLVAY, petit-fils du créateur du procédé Solvay, et par M. le P^r SWARTS.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 27 JUIN 1938.

*Présidence de M. KIRRMANN, Président.**Action du trisulfure d'antimoine sur les acides alcools et les thioloïques ; par MM. VOLMAR et WEIL*

Nous avons montré précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 1937, [5], 4, 1183) que si dans la préparation des émétiques, on remplace l'acide alcool par un acide thiol, la réaction n'est pas modifiée, et on obtient un thioémétique de formule analogue à celle des émétiques. Nous nous sommes proposé de rechercher ce que devient cette réaction, si on y remplace l'anhydride antimonieux par le sulfure d'antimoine.

Dans ce but, nous avons fait réagir, dans les conditions habituelles, le sulfure rouge hydraté d'antimoine sur divers acides alcools ou thiols et nous sommes arrivés aux résultats suivants :

1° Le sulfure d'antimoine réagit sur les acides alcools α (glycolique, lactique) aussi bien que l'anhydride antimonieux et pendant toute la durée de la réaction il y a élimination d'hydrogène sulfuré.

2° Les courbes obtenues, en fonction du temps, de la température et de la neutralisation sont les mêmes que dans le cas de l'anhydride antimonieux ; le maximum de fixation correspond toujours à un mélange équimoléculaire d'acide alcool et de sel alcalin.

3° Nous plaçant dans les conditions correspondant à ce maximum, nous avons pu isoler un produit cristallisé, ne renfermant pas de soufre, et absolument identique à l'émétique dérivé de l'acide alcool employé.

4° Comme confirmation de ce résultat, nous avons pu, en utilisant la méthode du Codex, préparer avec un très bon rendement l'émétique ordinaire par action du sulfure d'antimoine sur le bitartrate de potassium.

5° Le sulfure d'antimoine ne réagit pas plus sur les acides alcools β ou γ que l'anhydride antimonieux.

6° Le sulfure d'antimoine réagit de la même façon sur les acides thiols α ; il y a élimination, d'hydrogène sulfuré et formation d'un thioémétique.

En résumé, dans la préparation des émétiques et des thioémétiques, on peut remplacer l'anhydride antimonieux par le trisulfure rouge : le produit obtenu est l'émétique ou le thioémétique correspondant à l'acide alcool ou à l'acide thiol employé. Dans tous les cas, le soufre du sulfure est entièrement éliminé à l'état d'hydrogène sulfuré.

On peut donc en conclure que :

1° L'oxygène ou le soufre lixés à la molécule acide y sont plus soli-

dement attachés que ceux liés à l'antimoine : les liaisons >C-O- ou >C-S- sont plus stables que les liaisons >Sb-O- ou >Sb-S- .

2° Dans l'action de Sb_2S_3 sur un acide alcool, tout le soufre étant éliminé, les trois valences de l'antimoine entrent en jeu dans la constitution des émétiques, ce qui confirme la formule de l'émétique tartrique de Bougault.

Essai de détermination de la structure des associations moléculaires dans les cétones aliphatiques : par M. G. HUGEL.

On sait que les cétones sont associées. Par ailleurs, l'incrément logarithmique pour un groupe >CH_2 a la valeur normale, la même que pour les carbures correspondants. Aussi pour les cétones ramifiées on trouve la même valeur. Ces déterminations ont été faites à l'exemple de la diéthylacétone, la di-*n*-propylacétone, la di-*n*-butylacétone.

Il nous semble vraisemblable à la suite de ces constatations que que l'on puisse se faire l'image suivante de la constitution de ces liquides ; la viscosité plus forte des cétones par rapport à celle des carbures correspondants est à ramener à la densité plus élevée. L'arrangement moléculaire dans le liquide ne diffère pas de celui des carbures. La présence du groupement cétonique n'introduit aucun élément nouveau dans l'arrangement moléculaire autre qu'une densité plus élevée. Il ne détermine notamment pas une orientation spécifique des molécules cétoniques différente de celle que l'on peut éventuellement trouver dans les carbures. Parce que si tel était le cas, on devrait s'attendre à trouver des différences dans l'incrément logarithmique pour un groupe >CH_2 suivant qu'il s'agit de cétones à chaîne droite ou ramifiée.

Préparation de quelques dérivés halogénés aromatiques par condensation en présence d'acide sulfurique.

(Communication de M. R. TRUFFAULT.)

En présence d'acide sulfurique concentré, les dérivés monohalogénés du benzène peuvent être condensés avec les carbures non saturés en donnant des dérivés monohalogénés aromatiques, l'halogène étant fixé au noyau. Par condensation des chloro- et bromobenzène avec le cyclohexène, nous avons obtenu respectivement le *p*-chlorocyclohexylbenzène (Eb_{16} : 134° ; $d_{20} = 1,070$; $n_D^{20} = 1,5400$; R. M. calc. : 56,7, trouvé : 57,03 ; Cl 0/0 théorique : 18,25, trouvé 18,15) et le *p*-bromocyclohexylbenzène (Eb_{16} : 146° , $d_{15} = 1,289$; $n_D^{20} = 1,5605$; R. M. calc. : 59,58 ; trouvé 60,0 ; Br 0/0 théorique : 33,43 ; trouvé : 33,2). La fixation du cyclohexène s'effectue en para : par oxydation chromique du dérivé chloré, on obtient l'acide *p*-chlorobenzoïque (F. 236° ; F. mélange 237°). Le dérivé bromé donne un magnésien, qui, traité par CO_2 conduit à l'acide *p*-cyclohexylbenzoïque.

Les dérivés monohalogénés du benzène peuvent être également condensés avec les dérivés halogénés éthyléniques. Par condensation du chlorobenzène avec le chlorure d'allyle nous avons obtenu un dichloropropylbenzène (Eb_{16} : 117° ; $d_{21} = 1,185$; $n_D^{20} = 1,538$; R. M. calc. : 49,9; trouvé : 49,9; Cl 0/0 théorique : 37,5; trouvé : 37,65). Par analogie avec le produit de la condensation benzène-chlorure d'allyle, nous considérons ce composé comme étant le *p*-chlorophényl-2 chloro-1 propane. Il donne un magnésien, qui, sous l'action de CO_2 , fournit un acide que nous n'avons pas encore identifié. Enfin, par condensation du bromobenzène avec le chlorure d'allyle, nous avons obtenu un dérivé dihalogéné aromatique du même type contenant un brome dans le noyau et un chlore dans la chaîne latérale.

L'acide sulfurique est donc susceptible d'être employé comme agent de condensation pour la préparation d'un certain nombre de dérivés halogénés aromatiques. Son emploi semble particulièrement intéressant quand on veut obtenir des dérivés contenant un halogène dans la chaîne latérale, cas où le chlorure d'aluminium ne peut être utilisé.

Sur les cristaux mixtes, à basse température, entre le sulfate de cuivre ou de cadmium et d'autres sulfates de la série magnésienne; par M. Marcel LEHNÉ.

Les diagrammes obtenus en portant en abscisse le rapport de l'un des sels à la somme des deux sels et en ordonnée la température, montrent des lignes d'eutexie suivant lesquelles des cristaux mixtes sont en équilibre avec des solutions et de la glace. Ces lignes se relient souvent à des points d'eutexie binaires et labiles, ce qui facilite la comparaison et l'interprétation.

Le diagramme $SO_4Cu-SO_4Zn-H_2O$ montre trois branches : la première est relative à des mixtes $SO_4(Zn,Cu)$, $7 H_2O$ orthorhombiques, une seconde à des mixtes $SO_4(Cu,Zn)$, $5 H_2O$ triclinique. La branche intermédiaire aboutissant d'un côté à l'eutectique métastable SO_4Cu , $7 H_2O$ monoclinique ($-4^{\circ},1$), de l'autre à l'eutectique labile du SO_4Zn , $7 H_2O$ mono. (-9°), représente donc des équilibres où interviennent des cristaux mixtes monocliniques à $7 H_2O$.

$SO_4Cu-SO_4Mg-H_2O$. — Dans ce système on trouve encore trois branches relatives à des cristaux mixtes stables : $SO_4(Mg,Cu)$, $12 H_2O$ et $SO_4(Cu,Mg)$, $5 H_2O$ tricl., la branche intermédiaire correspondant ici encore à des mixtes monocliniques à $7 H_2O$ car elle se relie à l'eutectique métastable SO_4Cu , $7 H_2O$ mono ($-4^{\circ},1$) et à celui du SO_4Mg , $7 H_2O$ mono. labile ($-8^{\circ},4$). Le diagramme se complique par suite de l'intervention de mixtes se rattachant aux eutectiques métastables du SO_4Mg , $9 H_2O$ ($-4^{\circ},9$) et du SO_4Mg , $7 H_2O$ ortho. ($-5^{\circ},2$).

Le sulfate de cadmium donne un eutectique stable SO_4Cd , $8/3 H_2O$ + glace à $-14^{\circ},6$ difficile à obtenir et un eutectique métastable SO_4Cd , $7 H_2O$ + glace à $-16^{\circ},6$ d'obtention très facile.

$SO_4Cd-SO_4Mn-H_2O$. — Série continue de cristaux mixtes monocliniques à $7 H_2O$;

Eut. mét. $\text{SO}_4\text{Cd}, 7\text{H}_2\text{O}$ ($-16^\circ,6$) à Eut. stab. $\text{SO}_4\text{Mn}, 7\text{H}_2\text{O}$ mono (-11°).

$\text{SO}_4\text{Cd}-\text{SO}_4\text{Cu}-\text{H}_2\text{O}$. — Deux séries de mixtes : l'une monoclinique à $7\text{H}_2\text{O}$ relie $\text{SO}_4\text{Cd}, 7\text{H}_2\text{O}$ métastable à $\text{SO}_4\text{Cu}, 7\text{H}_2\text{O}$ métastable, l'autre série triclinique à $5\text{H}_2\text{O}$ se rattache à $\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$ stable.

$\text{SO}_4\text{Cd}-\text{SO}_4\text{Zn}-\text{H}_2\text{O}$. — Deux séries mixtes : $\text{SO}_4\text{Cd}, 7\text{H}_2\text{O}$ mono ($-16^\circ,6$) à $\text{SO}_4\text{Zn}, 7\text{H}_2\text{O}$ mono. labile (-9°); $\text{SO}_4\text{Zn}, 7\text{H}_2\text{O}$ ortho ($-6^\circ,4$) stable à $\text{SO}_4\text{Cd}, 7\text{H}_2\text{O}$ ortho (-25°) labile.

$\text{SO}_4\text{Cd}-\text{SO}_4\text{Mg}-\text{H}_2\text{O}$. — Une branche correspond à des mixtes stables $\text{SO}_4(\text{Mg},\text{Cd}), 12\text{H}_2\text{O}$. On obtient également deux courbes relatives à des mixtes non stables se rattachant aux eutectiques du $\text{SO}_4\text{Mg}, 9\text{H}_2\text{O}$ et du $\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$. Une quatrième courbe partant de l'eutectique $\text{SO}_4\text{Cd}, 7\text{H}_2\text{O} + \text{glace}$ se rapporte à des mixtes monocliniques à $7\text{H}_2\text{O}$.

L'heptahydrate métastable du sulfate de cadmium fait partie des heptahydrates monocliniques des sulfates de la série magnésienne (Manganèse, Fer, Cobalt et Cuivre).

SÉANCE du 31 MARS 1938.

Présidence de M. KIRRMANN, Président.

Conférence de M. G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne sur « Les spectres Raman dans la chimie des terpènes ».

Cette conférence a été suivie avec intérêt par un public très nombreux et a été vivement applaudie.

Société chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 10 JUILLET 1938.

Présidence de M. E. RAYMOND, Président.

Sur les phosphatases des globules rouges sanguins.

M. Jean ROCHE et M^{lle} E. BULLINGER exposent les résultats de leurs recherches sur le système phosphatasique des hématies (cheval, bœuf). Ce système est constitué par un mélange de deux enzymes, l'un de p_{H} optimum d'action voisin de 6,0 et l'autre de p_{H} optimum d'action égal à 8,8-9,0. Le premier de ceux-ci n'est pas activé par l'addition aux hémolysats d'ions Mg^{++} et il présente dans les globules une activité assez considérable, plus grande sur l' α -glycérophosphate de sodium que sur le β . Quant au second, son activité dans les hémolysats est minime en l'absence d'ions Mg^{++} ,

mais devient importante en la présence de ceux-ci et, par ailleurs, il hydrolyse plus énergiquement le β que l' α -glycérophosphate de sodium. Ce second enzyme répond donc au type A₁ de la classification de Jenner et Kay, tandis que le premier constitue une phosphatase différente de toutes celles actuellement connues. Le type A₂ de ces enzymes contenu dans la levure, avec lequel on le confondait jusqu'ici, s'en distingue en effet en ce qu'il est activable par Mg^{++} , alors que tel n'est pas le cas pour la phosphatase des hématies, laquelle possède par ailleurs des caractères identiques (p_H optimum d'action à 6,0 et action plus marquée sur l' α que sur le β -glycérophosphate).

Recherche sur la réversibilité de la coagulation de l'hémoglobine par la chaleur.

MM. Jean ROCHE et Ahmed CHOUAIECH ont entrepris des recherches pour vérifier et étendre les travaux d'Anson et Misky sur la réversibilité de la coagulation des protéines par la chaleur. Leurs conclusions diffèrent de celles des auteurs antérieurs.

Lorsque de l'hémoglobine de bœuf a été coagulée par la chaleur, elle peut être remise en solution par l'action de HONa et de CNK, corps qu'on élimine ensuite du milieu par dialyse. Les propriétés de ce pigment « réversé » et ceux du produit naturel ne sont pas absolument identiques.

En effet, si leur solubilité dans les sels neutres et leur absorption (spectrophotométrique) est la même, la combinaison du groupement prosthétique hématinique à la globine est beaucoup moins stable dans le premier que dans le second. Il suffit alors d'une légère alcalinisation du milieu pour la détruire, tandis que tel n'est pas le cas avec le pigment natnrel. Par ailleurs, alors que l'hémoglobine sanguine existe en solution à l'état de micelles de taille régulière et invariable correspondant à un P. M. de 66.000, l'hémoglobine « réversée » après coagulation par la chaleur forme des agrégats de tailles diverses, d'autant plus grands que le milieu est plus concentré en pigment. En solution diluée (concentration au-dessous de 1 0/0) ces agrégats se dissocient au contraire en particules correspondant à P. M. = 16.000-33.000.

La coagulation de l'hémoglobine par la chaleur n'est donc pas un processus réversible.

Techniques de semimicrodosage du cuivre dans les solutions pures et dans les milieux complexes.

MM. ARNOUX et M^{lle} S. FAUJAS exposent en premier lieu une méthode de dosage du cuivre dans des solutions ne renfermant que le cation Cu^{++} . Le cuivre est précipité, à froid et en milieu acéto-acétique, par un excès de solution titrée d'o-oxyquinoléine. Après séparation du précipité, l'excès du réactif est dosé par la méthode bromométrique usuelle. Cette technique a été appliquée aux

échelles : macroanalytique (4 mg. à 20 mg. de Cu), semimicroanalytique (200 γ à 1.500 γ) et microanalytique (17 γ à 95 γ).

Les auteurs ont étudié une technique de dosage du cuivre dans des milieux complexes : dans un premier temps le cuivre est séparé en milieu acétique (en présence d'acide citrique) par précipitation à l'aide de la salicylaldoxime ; le précipité est recueilli et lavé. Dans un second temps le précipité est décomposé par ClH et l'ion Cu^{++} est dosé comme précédemment.

Des dosages ont été effectués sur des solutions renfermant des quantités de cuivre comprises entre 200 γ et 1000 γ en présence des cations Cd^{++} , Bi^{+++} , Fe^{+++} , Al^{+++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , avec une erreur moyenne de ± 1 0/0, l'erreur maxima est toujours inférieure à ± 2 0/0. Cette technique est applicable à l'échelle microanalytique.

Sur le sub-microdosage de l'azote dans la matière organique par la méthode de Kjeldahl.

M. Christian DUMAZERT propose une technique permettant de doser de 0,010 à 0,260 mg. d'azote dans la matière organique avec une précision de 1 0/0. Cette méthode est une adaptation du microkjeldahl selon Parnas et Wagner à l'échelle sub-microanalytique ; elle a pu être réalisée en apportant au microkjeldahl classique les modifications suivantes :

1° La destruction de quantités de matières organiques de l'ordre du milligramme est effectuée dans des matras à Kjeldahl de dimensions très réduites au moyen de 0,3 cm^3 d'acide sulfurique concentré et pur en présence du mélange catalyseur à base de sélénite de mercure [C. Dumazert et Y. Marcelet, *Soc. Chim. Biol.*, 1938, **20**, 201]. Un chauffage modéré, prolongé pendant deux heures, de préférence au bain de sable électrique, conduit à des minéralisations totales ;

2° Pour le déplacement de l'ammoniaque par la lessive de soude et sa distillation dans 1 ou 2 cm^3 d'acide sulfurique 0,01 N, l'auteur décrit un appareil possédant les caractéristiques générales de celui de Parnas et Wagner mais de dimensions très réduites et auquel a été adjoint une petite colonne à pointes de Vigreux destinée à assurer une meilleure rectification entre le gaz ammoniac et la vapeur d'eau au cours de la distillation ;

3° Le dosage de l'ammoniaque, à partir de l'excès d'acide sulfurique 0,01 N dans lequel a été reçu le distillat est réalisé par iodométrie après addition d'iodate et d'iodure de potassium ; l'iode alors libéré est titré au moyen d'une microburette par des solutions d'hyposulfite de sodium 0,01 ou 0,005 N, préparées extemporanément, en présence de quelques gouttes d'amidon sensible soluble.

De nombreux dosages effectués au moyen de cette technique sur du glycoocolle pur, de l'édestine et des sérums sanguins ont donné des résultats en parfait accord avec ceux fournis par le microkjeldahl et le macro Dumas,

La technique proposée se recommande essentiellement par sa simplicité d'exécution jointe à une précision de 1 0/0 et la possibilité de pouvoir effectuer simultanément de grandes séries de dosages.

Sur la nature de l'hexose fermentescible du sang.

MM. C. DUMAZERT et G. PENET présentent les résultats de leurs recherches ayant pour but une contribution à l'étude de la nature du sucre libre du sang qu'ils ont entreprises en raison des incertitudes subsistant dans cette question. Par une étude systématique de l'évolution et du rendement en alcool de la fermentation de solutions diluées de glucose (1 g. par litre), les auteurs ont pu mettre au point une technique semi-microanalytique de dosage des glucides fermentescibles à l'égal du glucose à partir de la quantité d'alcool éthylique formée (dosée par la microméthode de M. Nicloux) sous l'action de la levure de bière. Cette technique, appliquée au dosage du sucre libre du sérum sanguin leur a permis de montrer que la quantité d'alcool résultant de la fermentation du sang correspond, quantitativement à la teneur en hexoses fermentescibles constituant la « glycémie vraie » déterminée, sur un même sang, par la méthode de Hagedorn et Jensen précédée de la déprotéinisation par l'hydrate de cadmium [C. Dumazert, *Bull. Soc. Chim., Biol.*, 1935, 17, 1163].

Etant donné l'absence de fructose, de mannose et de maltose (glucides fermentescibles) les auteurs concluent que le sucre libre du sang est constitué uniquement par un hexose fermentescible qui est le glucose. En outre ces recherches justifient l'emploi de la microméthode de Hagedorn et Jensen précédée de la déprotéinisation cadmique comme méthode de référence et de dosage de la « glycémie vraie ».

L'hydrogénation catalytique sous pression réduite de l'huile d'arachide et de la p-toluquinoléine.

M. ESCOURROU reprend l'hydrogénation sous pression réduite avec un appareil légèrement modifié par rapport à celui qu'il utilisa, en 1922, pour la première fois.

1° En appliquant la méthode à l'huile d'arachide avec le Ni de Raney monté sur ponce, on peut faire passer l'acide linoléique qu'elle contient sous forme de glycérides, à l'état d'acide oléique (glycérides) et, dans des conditions déterminées, l'hydrogénation s'arrête à ce stade sans qu'il soit possible d'aller plus loin. On peut, également, sous un vide plus poussé, ne toucher qu'aux impuretés insaturées de l'huile, en respectant même l'acide linoléique, ce qui permet de modifier la saveur de l'huile sans toucher à ses caractéristiques essentielles.

Il y a donc là un moyen d'améliorer les huiles, soit que l'on veuille simplement modifier leur goût en se débarrassant de certaines impuretés, soit qu'il s'agisse de convertir les éléments les plus

insaturés, généralement les moins digestibles et qui étant, en outre, les plus oxydables provoquent leur rancissement. Les transformations ont été suivies par la mesure des constantes des produits obtenus et plus particulièrement de l'indice d'iode et de l'indice rhodanométrique ou de sulfocyanogène.

L'auteur étend actuellement ces recherches à d'autres corps gras ;

2° Avec la *p*-toluquinoléine préparée en appliquant la réaction de Skraup à un mélange de *p*-toluidine, glycérine, acide sulfurique, en présence de *p*-nitrotoluène, il a été possible de former à volonté la 6-méthyl-1.2.3.4-tétrahydroquinoléine et la 6-méthyl décahydroquinoléine.

On a pu opérer ici en phase gazeuse grâce à l'emploi de la pression réduite tandis que d'autres auteurs, Darzens, puis Sabatier et Murat, n'avaient jamais pu atteindre ces dérivés tétra et décahydrogénés, et dans le cas de l'homologue inférieur la quinoléine, qu'en réduisant en phase liquide et à température relativement peu élevée. L'emploi du vide en permettant l'élimination immédiate du composé hydrogéné éviterait ici sa déshydrogénation ultérieure relativement facile pour ces noyaux quinoléiques. En aucun cas, sous pression réduite, il n'a été constaté la rupture du noyau pyridique conduisant au méthyl-indol, signalée par Padoa et Carugbi.

Cependant l'auteur n'a pu, sous pression réduite, arriver au dérivé décahydrogéné qu'avec le nickel, de Raney, monté sur ponce. Le platine, dans les mêmes conditions, ne lui a donné que le dérivé tétra-hydrogéné, tandis que la fixation d'hydrogène en présence d'argent est sensiblement nulle que l'on opère dans le vide ou à la pression ordinaire, et il convient de signaler que sur ce métal, même à haute température (400°) il n'y a pas ouverture du noyau pyridique et l'on recueille la *p*-toluquinoléine inaltérée.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

Sur la nitration des acides gras.

M. E. RAYMOND expose les faits suivants :

La nitration ne joue en série grasse qu'un rôle secondaire ce qu'il faut attribuer, au moins en partie, aux difficultés considérables que l'on éprouve lorsque l'on veut nitrer les chaînes grasses. Une méthode de nitration pratique et d'emploi général serait évidemment très utile.

La méthode la plus générale, utilisée jusqu'ici est celle de Konovalow qui nitre les chaînes grasses (carbures, acides) en les chauffant longtemps en tube scellé avec de l'acide azotique dilué. C'est là une méthode bien peu commode qui fournit en général de mauvais rendements.

Le peroxyde d'azote ou certains réactifs spéciaux tels que le nitrate d'acétyle permettent de réaliser, non sans danger parfois, certaines nitrations.

J'ai trouvé que l'anhydride azotique se prête parfaitement à la nitration des chaînes grasses de carbures ou d'acides. La réaction

s'effectue aux températures ordinaires, sans phénomènes secondaires d'oxydation et, par suite, avec d'excellents rendements.

La nitration des acides gras est exothermique mais sa vitesse varie beaucoup en fonction de la longueur de la chaîne ; c'est ainsi que la vitesse de nitration de l'acide stéarique est environ six fois plus élevée que celle de l'acide œnanthique (heptanoïque). La vitesse de nitration de l'acide acétique est très faible et la nitration de cet acide difficile.

Il est donc facile de nitrer les acides gras supérieurs avec une solution d'anhydride azotique dans le tétrachlorure de carbone tandis qu'il faut employer l'anhydride pur pour nitrer les acides inférieurs.

L'anhydride azotique n'étant stable qu'aux basses températures, il est donc nécessaire de nitrer à froid (entre 0° et 20°) : la réaction est suffisamment rapide si l'on a soin d'opérer en présence d'un excès d'anhydride, 3 à 4 fois la quantité théoriquement nécessaire. On nitre ainsi quantitativement l'acide stéarique en 2 jours à 20°.

Un mémoire détaillé paraîtra au *Bulletin*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 1. — L'influence de l'humidité sur l'absorption des gaz de combat : chlore, phosgène et chloropicrine par le charbon actif; par D. BARDAN et N. SCARLATESCU.

(22.6.1938.)

On sait que, parmi les facteurs qui interviennent dans l'absorption des gaz et des vapeurs par le charbon activé, l'humidité présente une importance particulière.

Le charbon actif étant employé dans les filtres des masques à gaz, et sachant que, dans ces filtres, il contient toujours un pourcentage d'humidité variable et assez élevé, nous nous sommes proposé d'étudier l'absorption des différents gaz de combat (chlore, phosgène et chloropicrine), par le charbon actif, en fonction de l'humidité.

Pour cela, nous avons employé trois sortes de charbons actifs : charbon de bois, briqueté obtenu par activation physique, charbon d'écorce de noix de coco activé toujours par voie physique et charbon de noyaux d'abricots obtenu par activation chimique (imprégnation avec Cl_2Zn).

En analysant les trois phénomènes qui interviennent dans l'absorption : a) adsorption de surface ; b) condensation capillaire et c) réaction chimique d'hydrolyse, on a constaté que dans l'absorption du chlore et du phosgène les trois phénomènes interviennent tantôt simultanément, et tantôt successivement, suivant l'humidité et la porosité du charbon actif employé.

Dans le cas de la chloropicrine, gaz non hydrolysable, on a pu facilement se rendre compte que ce gaz est retenu par le charbon, par suite seulement des deux premiers phénomènes et que le pouvoir d'absorption diminue continuellement avec l'humidité du charbon.

Nous avons constaté aussi qu'un charbon actif quoique supérieur aux autres à l'état sec, au point de vue de l'absorption des gaz, peut devenir inférieur s'il contient une certaine quantité d'eau.

Le charbon de bois activé par la voie physique est supérieur à tous les points de vue à ceux qui proviennent d'autres matières premières activés par la méthode chimique (imprégnation avec Cl_2Zn).

Les résultats complets de nos recherches sont résumés dans le tableau 1 et représentés dans les diagrammes N° 1-9, ci-joints.

La propriété du charbon d'origine animale ou végétale, de retenir dans ses pores les gaz et les vapeurs, a été reconnue depuis longtemps (Scheele 1777), mais pendant la grande guerre, pour satisfaire les nécessités du champ de bataille, la protection individuelle s'est alors adressée au charbon végétal — celui-ci étant plus accessible — auquel on a demandé une exaltation de cette propriété, pour qu'il retienne sous un petit volume une plus grande quantité de gaz.

L'absorption des gaz et des vapeurs sur le charbon actif a fait l'objet de très nombreuses études. Ainsi, Mecklenburg et Kubelka ont montré que la durée de résistance, et respectivement le pouvoir absorbant d'un charbon actif, varient avec le débit du courant d'air, la concentration du gaz, la section du filtre et avec la hauteur de la couche du charbon.

Par l'expérience on a constaté également que le pouvoir d'absorption de ce matériel dépend en premier lieu de la nature des substances retenues — gaz ou vapeurs — tandis que pour le même gaz, cette absorption est influencée par la nature même du charbon (la matière première qui a servi à la fabrication, la méthode d'activation, la grosseur des grains, etc.) et aussi par la pression à laquelle a lieu l'absorption, par la température, l'humidité, etc.

Parmi ces facteurs, celui qui présente une importance particulière est l'humidité; aussi la variation de la durée de résistance en fonction de ce facteur a été partiellement étudiée par M. K. Chaney, R. E. Wilson et A. A. Lamb (1).

Vu, que dans les filtres des masques le charbon actif contient toujours une quantité d'eau assez élevée et très variable, que les études effectuées par les savants mentionnés plus haut n'ont pas élucidé complètement la manière dont la durée de résistance varie avec l'humidité pour les différents gaz de combat, nous nous sommes proposé d'entreprendre une série de recherches pour éclaircir complètement ce problème très intéressant pour la juste appréciation de la qualité d'un charbon actif.

Les conditions de nos expériences ont été les suivantes : Débit de 1 l. d'air par minute; concentration du gaz phosgène 29 mg./litre d'air; concentration de la chloropicrine 54 mg./litre et 22 mg./litre d'air pour le chlore; section du tube : 1 cm², et hauteur de la couche du charbon : 4 cm.

Nos recherches ont porté sur trois espèces de charbon :

- a) Charbon de bois briqueté (activation physique);
- b) Charbon d'écorce de noix de coco (activation physique);
- c) Charbon de noyaux d'abricots (activation chimique), et avec les trois principaux gaz de combat : le chlore, le phosgène et la chloropicrine.

Avec chaque espèce de charbon on a constitué une série entière d'échantillons d'humidités différentes allant jusqu'à la saturation complète du charbon avec de l'eau (33 g. pour cent dans le cas du charbon d'écorce de noix de coco et celui de noyaux d'abricots et 40 g. pour cent dans le cas du charbon de bois briqueté).

La température a été maintenue constante à 20° C, et la pression a été la pression atmosphérique.

La détection du phosgène et de l'acide chlorhydrique a été effectuée à l'aide d'une solution aqueuse d'aniline et celle de la chloropicrine et du chlore, au moyen d'une solution amidonnée d'iodure de potassium.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant; ils

(1) M. K. CHANEY, R. E. WILSON et A. B. LAMB, Gaz Mask absorbants, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 1919, 2, 519.

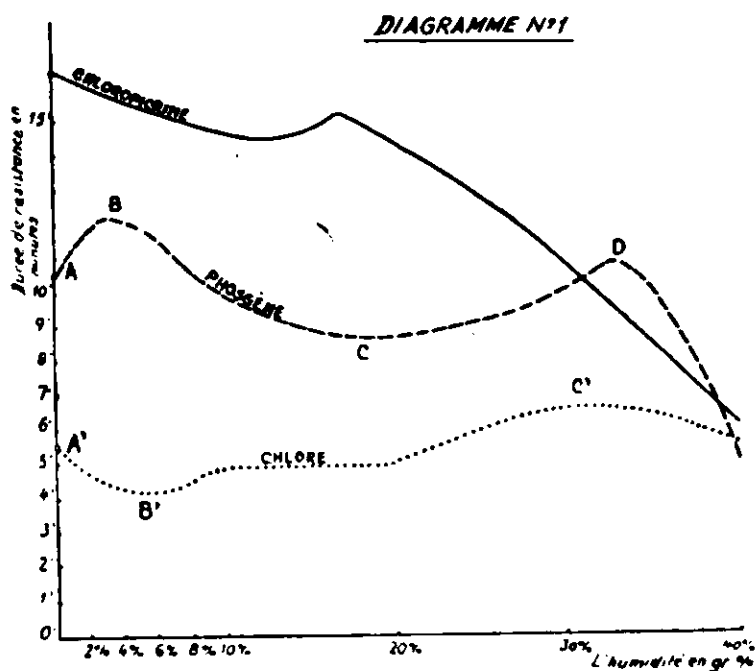
TABLEAU I.

Pouvoir absorbant de différ. charbons actifs pour le Chlore, Phosgène et la Chloropictine, en fonction de leur humidité.

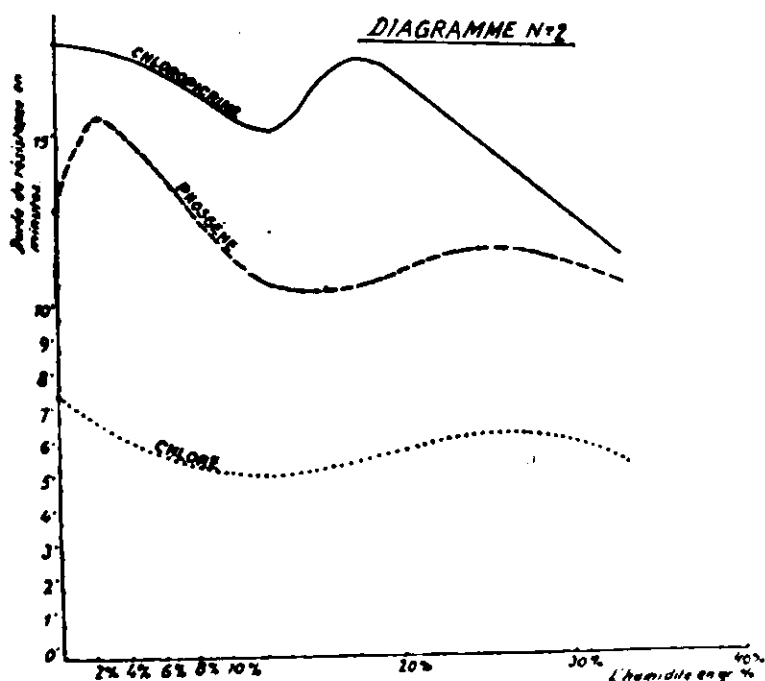
Nature du charbon actif	Humidité en g. 0/0	Chlore			Phosgène			Chloropictine		
		Conc. du gaz en mg. par lit. d'air (par min.)	Durée de résistance pour ClH	Durée de résistance pour le chlore	Chlore en mg. par cm ³	Conc. du gaz en mg. par litre d'air	Durée de résistance pour le phosgène	Phosgène en mg. par cm ³	Conc. du gaz en mg. par litre d'air	Durée de résistance
Charbon de bois briqueté (activation physique)	0 0/0	26 mg.	3'30"	5'32"	35,8 mg.	29 mg.	4'30"	78,0 mg.	55 mg.	16'25"
	2,43 0/0	"	2'40"	4'30"	28,2	"	5'02"	89,0	"	16'05"
	4,76 0/0	"	2'45"	4'20"	28,0	"	5'05"	87,0	"	15'53"
	7,00 0/0	"	3'30"	4'20"	28,0	"	5'30"	79,7	"	15'15"
	9,09 0/0	"	—	4'57"	32,4	"	6'00"	73,5	"	15'00"
	13,00 0/0	"	—	4'55"	32,0	"	6'15"	67,0	"	14'45"
	16,60 0/0	"	—	4'52"	31,5	"	6'40"	64,0	"	15'15"
	20,00 0/0	"	—	4'55"	32,0	"	8'15"	63,3	"	14'00"
	23,00 0/0	"	—	5'45"	37,2	"	8'30"	65,3	"	13'30"
	28,50 0/0	"	—	6'15"	40,5	"	—	70,5	"	11'35"
Charbon d'écure de noix (activation physique)	33,00 0/0	"	—	6'30"	42,3	"	—	79,7	"	9'30"
	40,00 0/0	"	—	5'30"	35,7	"	—	38,2	"	6'00"
	0 0/0	26 mg.	7'35"	7'35"	49,2 mg.	29 mg.	5'30"	96,0 mg.	55 mg.	18'00"
	2,43 0/0	"	6'10"	6'10"	40,0	"	5'30"	114,7	"	18'00"
	4,76 0/0	"	6'10"	6'10"	40,0	"	6'00"	110,5	"	17'20"
	7,00 0/0	"	6'00"	6'00"	30,0	"	6'00"	96,6	"	17'00"
	9,09 0/0	"	5'35"	5'35"	30,2	"	6'10"	89,4	"	16'45"
	13,00 0/0	"	5'25"	5'25"	35,2	"	6'30"	76,1	"	15'00"
	16,60 0/0	"	6'00"	6'00"	39,0	"	8'45"	79,7	"	17'45"
	20,00 0/0	"	5'50"	5'50"	37,9	"	9'00"	80,2	"	17'30"
Charbon de noyaux d'abricots (activation chimique)	23,00 0/0	"	6'10"	6'10"	40,0	"	10'30"	86,4	"	15'00"
	28,50 0/0	"	6'30"	6'30"	42,2	"	—	85,1	"	14'00"
	33,00 0/0	"	5'50"	5'50"	37,9	"	—	79,7	"	11'45"
	40,00 0/0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	0 0/0	26 mg.	4'35"	4'35"	49,2 mg.	29 mg.	5'15"	96,0 mg.	55 mg.	20'00"
	2,43 0/0	"	2'55"	2'55"	40,0	"	3'30"	114,7	"	19'60"
	4,76 0/0	"	2'30"	2'30"	30,0	"	3'40"	96,6	"	19'40"
	7,00 0/0	"	2'20"	2'20"	30,2	"	4'00"	89,4	"	18'30"
	9,09 0/0	"	3'00"	3'00"	35,2	"	4'30"	76,1	"	16'00"
	13,00 0/0	"	4'15"	4'15"	39,0	"	—	80,2	"	14'30"

sont représentés dans les diagrammes N^{os} 1-9, en portant en abscisse l'humidité en g. pour cent et en ordonnée la durée de résistance en minutes.

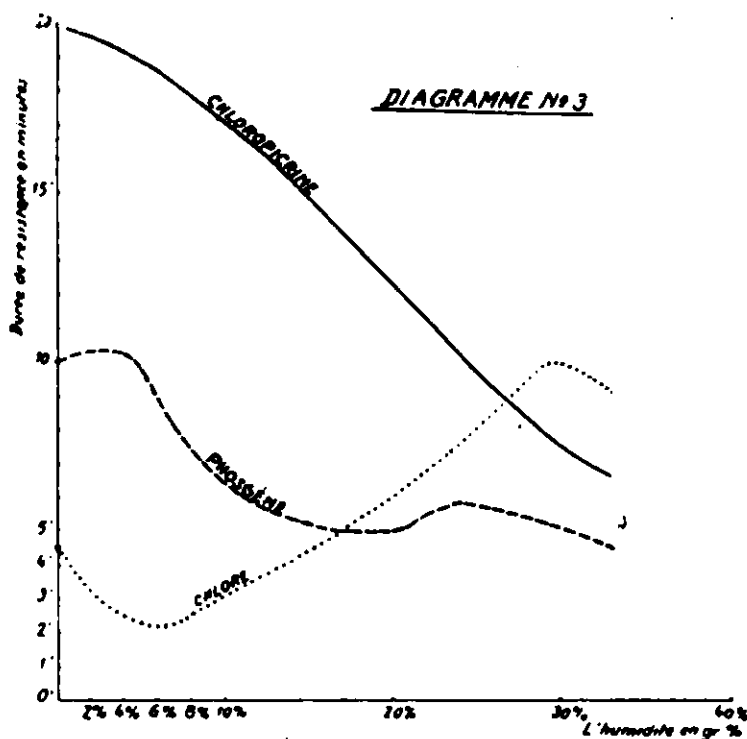
Les diagrammes 1, 2 et 3 montrent la variation de durée de résistance pour chaque espèce de charbon en fonction de l'humidité, pour tous les trois gaz de combat expérimentés.



Pouvoir absorbant du charbon actif de bois et briqueté (activation physique) pour le chlore, le phosgène et la chloropicrine en fonction de l'humidité du charbon,



Pouvoir absorbant du charbon actif de noix de coco (activation physique) pour le chlore, le phosgène et la chloropicrine en fonction de l'humidité du charbon.



Pouvoir absorbant du charbon actif de noyaux d'abricots (activation avec Cl_2Zn) pour le chlore, le phosgène et la chloropicrine en fonction de l'humidité du charbon.

De tous ces diagrammes on voit que, pour la *chloropicrine*, la durée de résistance décroît avec l'humidité du charbon employé. En effet, à mesure que la quantité d'eau dans le charbon augmente, la surface et les pores du charbon sont de plus en plus remplis d'eau. Comme la chloropicrine ne réagit pas avec l'eau et se trouve retenue seulement par les pores restés libres, elle pénétrera plus vite le charbon.

Pour les charbons activés d'après la méthode physique (diagrammes 1 et 2), les courbes représentatives montrent pour ce gaz un deuxième maximum — qui correspond à une humidité d'environ 17 0/0 — là où pour le phosgène existe un minimum, ce qui n'arrive pas dans le cas du charbon activé chimiquement. Ce phénomène est assurément en étroite relation avec la porosité du charbon actif, donc avec la manière dont l'eau occupe ses pores.

Pour le *phosgène* la durée de résistance croît au début avec l'humidité pour les trois espèces de charbon actif, elle passe par un maximum, suivi d'un minimum, d'un deuxième maximum, puis d'un deuxième minimum.

On pourrait expliquer ainsi cette étrange propriété :

Le phosgène est retenu par le charbon actif, par suite de trois phénomènes qui constituent ce que nous appelons couramment « absorption » c'est-à-dire : l'adsorption à la surface, la condensation capillaire et la réaction chimique de catalyse (hydrolyse) phénomènes qui se complètent l'un à l'autre.

Sur la portion A. B. (diagramme N°1), l'eau étant en faible quantité, est entièrement retenue par le phénomène d'adsorption à la surface.

A côté de la quantité de phosgène condensée dans les pores du

charbon, une autre quantité de phosgène est hydrolysée par de l'eau qui se trouve à la surface du charbon, mettant en liberté le CO_2 et ClH . Donc, outre le phénomène de la condensation capillaire intervient aussi le phénomène d'hydrolyse qui augmente le pouvoir absorbant du charbon.

Sur la portion B. C., l'eau trouvée dans le charbon dépassant un certain pourcentage (qui dépend de la nature du charbon), elle commence à être retenue par les pores les plus fins du charbon. Le phosgène dans ce cas ne peut plus se condenser par voie capillaire dans tous les pores du charbon, mais seulement dans les pores qui sont libres d'eau et accessibles pour la condensation du phosgène. A cause de cela, le phénomène d'absorption se trouve diminué, donc la durée de résistance décroît.

A partir du point C, la durée de résistance croît de nouveau, dû à l'hydrolyse du phosgène sur une plus grande échelle, à la suite de la pénétration de l'eau aussi dans les grands pores du charbon dans lesquels le gaz peut entrer facilement.

Enfin, à partir du point D, la durée de résistance diminue de nouveau; car maintenant les pores du charbon étant presque entièrement occupés par l'eau, le phénomène de condensation capillaire est réduit dans la même proportion.

Dans le même ordre d'idée, le diagramme N° 3 démontre que, pour le phosgène, la durée de résistance du charbon fabriqué par activation chimique, diminue sensiblement avec l'humidité, ce qui représente un désavantage pour un filtre de masque chargé avec ce charbon qui possède toujours une certaine humidité.

Pour le chlore (diagramme N° 1) la courbe représentative montre un minimum en B' et un maximum en C'.

On sait que l'absorption du chlore par le charbon actif se fait par : adsorption à la surface, condensation capillaire et réaction chimique d'hydrolyse; les deux derniers phénomènes ayant lieu dans une proportion réduite.

Sur la portion A'B' le pouvoir absorbant pour le chlore est diminué parce que le phénomène d'adsorption à la surface est réduit presque complètement, la surface du charbon étant occupée par l'eau. Le phénomène d'hydrolyse intervient aussi mais, dans le cas du chlore, ce phénomène a lieu dans une proportion réduite et il ne peut pas compenser la disparition du phénomène d'adsorption à la surface.

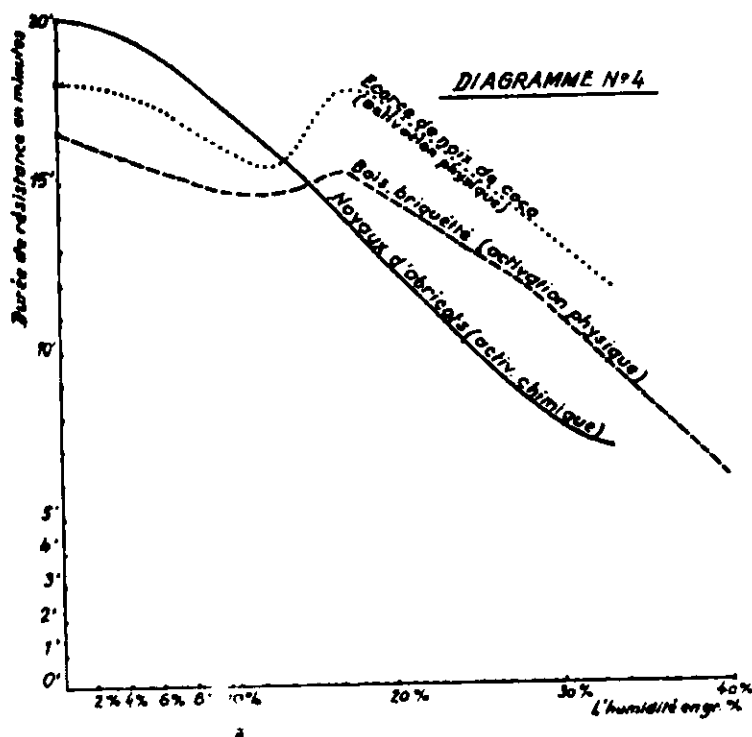
Le maximum C' sur la courbe du chlore s'explique comme pour le phosgène, parce que à partir du point B' le phénomène d'hydrolyse se produit aussi dans les grands pores du charbon en même temps qu'une dissolution du chlore dans l'eau.

Le diagramme N° 4 montre enfin la variation de la durée de résistance avec l'humidité pour les trois sortes de charbon, vis-à-vis de la chloropicrine seulement.

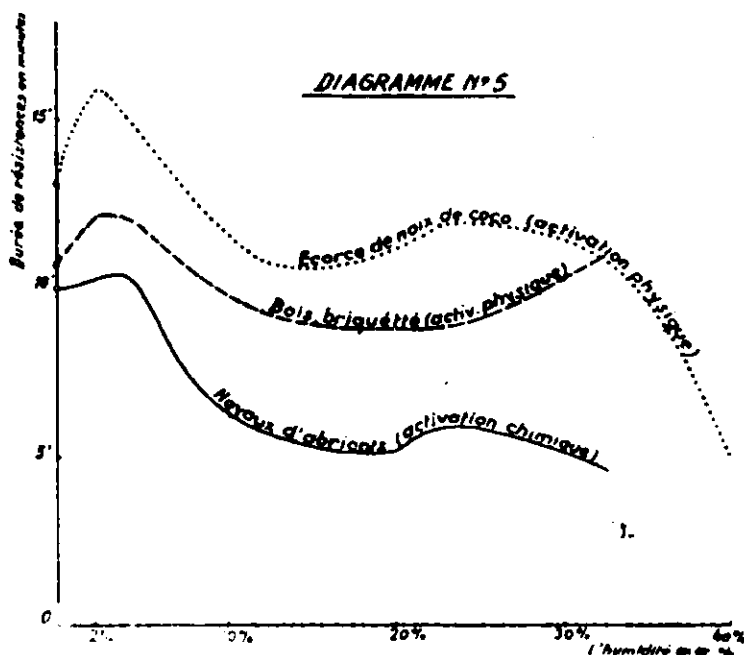
Ce diagramme montre une chose extrêmement importante. Bien que le charbon de noyaux d'abricots à l'état sec ait le plus grand pouvoir absorbant pour la chloropicrine, son pouvoir d'absorption à l'état humide diminue à mesure que l'humidité augmente et cela beaucoup plus vite que pour les autres espèces de charbon, d'où

le résultat : en faisant les essais sur le charbon sec on peut commettre une grande erreur, n'ayant pas la possibilité de connaître la vraie qualité du charbon.

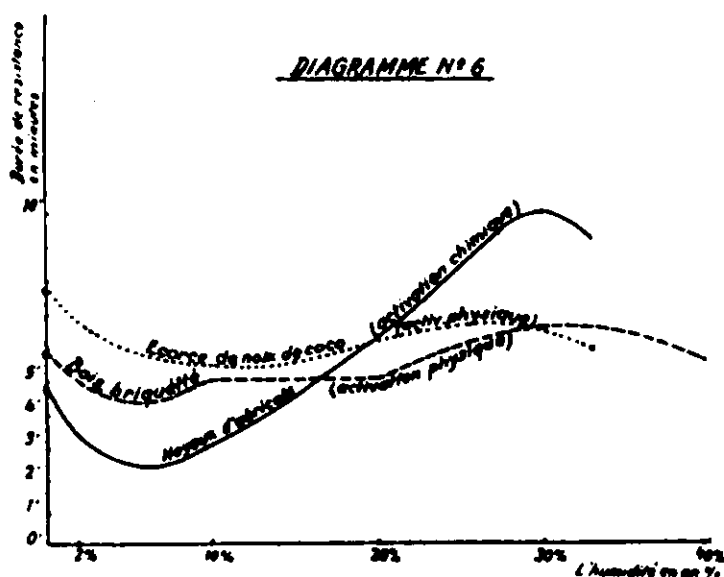
Le diagramme N° 5 représente la même chose dans le cas du phosgène et le diagramme N° 6 dans le cas du chlore. Ces trois derniers diagrammes montrent que la durée de résistance du charbon de noix de coco est presque la même que celle du charbon de bois préparé par briquetage, pour les trois gaz de combat étudiés.



Pouvoir absorbant pour la chloropierine de différents charbons actifs en fonction de leur humidité.



Pouvoir absorbant pour le phosgène de différents charbons actifs en fonction de leur humidité.

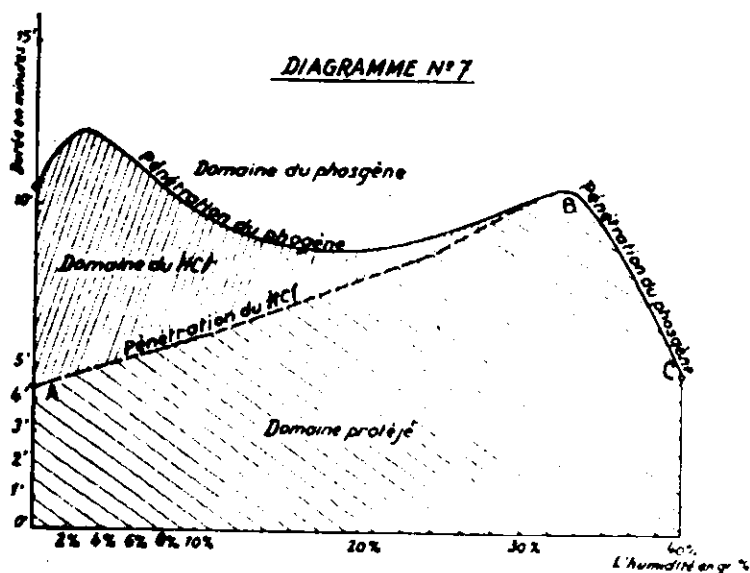


Pouvoir absorbant pour le chlore de différents charbons actifs en fonction de leur humidité.

On sait depuis longtemps, et le présent mémoire le confirme de nouveau, que le phosgène et partiellement le chlore, sont retenus par le charbon actif du fait du phénomène d'hydrolyse avec l'eau en présence du charbon actif. Or, l'acide chlorhydrique mis en liberté n'étant pas retenu par le charbon, pénètre assez vite le filtre, et le masque devient ainsi inutilisable car, l'acide chlorhydrique, est aussi nocif.

Etant donné l'importance de ce phénomène, nous avons déterminé aussi la durée de résistance du charbon actif par différentes humidités de l'acide chlorhydrique. Les résultats obtenus sont représentés par les diagrammes N°s 7-9, pour les trois espèces de charbon.

Quand le charbon actif contient une petite quantité d'eau, l'in-

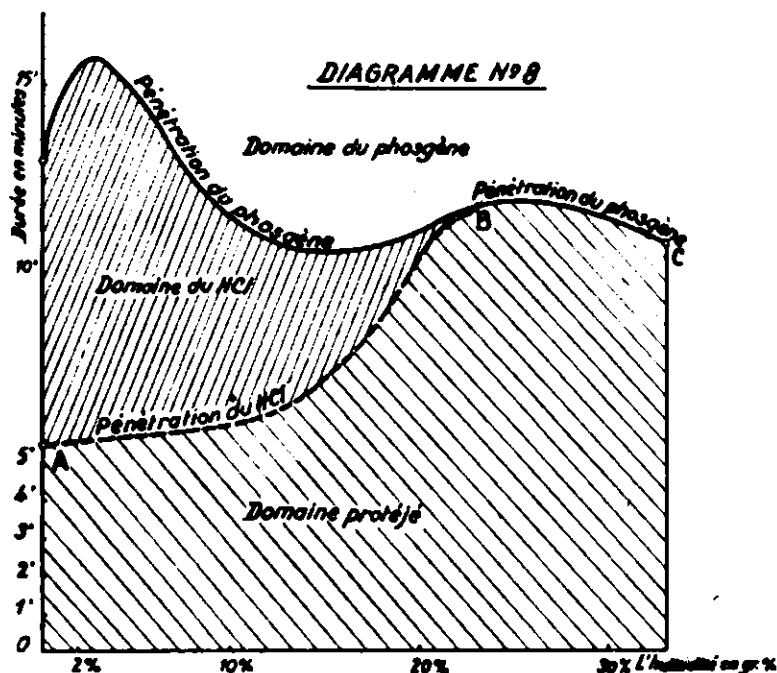


Pouvoir absorbant du charbon actif de bois briqueté pour le phosgène et son produit de l'hydrolyse (HCl).

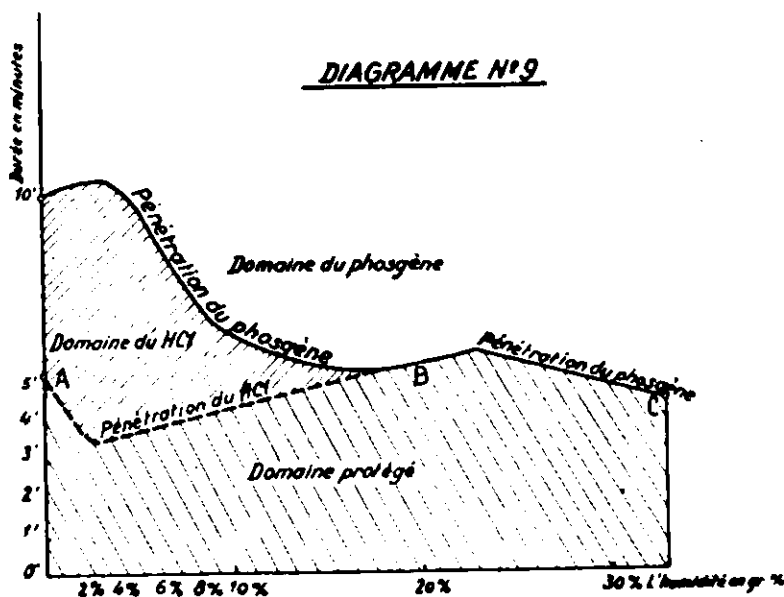
tervalle entre l'apparition de l'acide chlorhydrique et celle du phosgène est assez grand et cette intervalle diminue au fur et à mesure que l'humidité du charbon augmente, de telle sorte qu'au deuxième maximum pour le phosgène les courbes représentatives se confondent.

Ce fait peut être expliqué par la grande solubilité de l'acide chlorhydrique dans l'eau du charbon. En effet, pour une humidité donnée, tout ClH formé reste sous forme de solution aqueuse dans le charbon, l'hydrolyse s'arrête et le phosgène traverse le filtre.

La courbe ABC (diagrammes 7-9) montre le moment de la pénétration du charbon par le gaz toxique (phosgène ou ClH) et l'espace



Pouvoir absorbant du charbon actif de noix de coco pour le phosgène et son produit de l'hydrolyse (ClH).



Pouvoir absorbant du charbon actif de noyaux d'abricots pour le phosgène et son produit de l'hydrolyse (ClH).

compris entre cette courbe et l'axe des abscisses forme le *domaine protégé* caractéristique d'une extrême importance pour un charbon actif.

Le diagramme N° 7 montre, par rapport au diagramme N° 9, la grande différence qu'il existe entre les domaines protégés dans les deux cas bien que les deux espèces de charbon à l'état sec possèdent la même durée de résistance.

Conclusions.

Les essais ne doivent pas se rapporter au charbon sec, mais au charbon d'une humidité donnée (environ 20 0/0). De cette manière, la qualité d'un charbon actif est plus fidèlement représentée parce que dans les filtres des masques nous ne retrouvons jamais du charbon sec mais, toujours avec une humidité que nous venons d'indiquer plus haut.

La lecture du diagramme N° 4 montre qu'un charbon sec, peut présenter un grand pouvoir d'absorption, pendant que le même charbon à un certain degré d'humidité a un pouvoir d'absorption beaucoup plus petit.

Il faut certainement tenir compte du domaine protégé, donné par la lecture complète des isothermes d'absorption et non pas seulement des déterminations qui correspondent à une seule humidité.

Les charbons activés par la voie physique (vapeurs d'eau en présence des gaz faiblement oxydants) sont supérieurs aux autres charbons fabriqués par la voie chimique (imprégnation avec Cl_2Zn).

Les charbons de bois fabriqués par briquetage et activés par voie physique, sont supérieurs aux autres charbons actifs étudiés, en ce qui concerne l'absorption des gaz et ils présentent l'avantage d'être fabriqués avec la matière première qu'on trouve en abondance dans notre pays. Ils possèdent de plus un poids spécifique plus faible (ce qui diminue leur prix et conduit à des filtres beaucoup plus légers), ils sont moins friables et les filtres chargés avec ce charbon donnent une plus petite gêne respiratoire.

L'emploi de ce charbon dans les filtres des masques modernes, s'impose donc de lui-même.

N° 2. — L'échange d'ions et ses applications; par M. G. AUSTERWEIL.

(24.6.1938.)

Après avoir rappelé les principes généraux qui régissent les échanges d'ions, l'auteur indique que ces principes sont valables pour les nouveaux échangeurs de cations — et même pour les échanges d'anions — ce qui n'était pas connu jusqu'ici.

Les idées générales régissant la synthèse de nouveaux échangeurs de cations et d'échangeurs d'anions sont également indiquées ainsi que l'application des échanges d'ions pour la production d'eau équivalente à l'eau distillée.

Il y a une dizaine d'années, on ne connaissait qu'une seule catégorie d'échangeurs d'ions. C'étaient les échangeurs de cations, communément mais faussement dénommés échangeurs de base ; les zéolithes naturelles (chabasie, harmotomes, etc... glauconie) et les zéolithes synthétiques.

Aujourd'hui, nous connaissons toute une série d'échangeurs d'ions ; non seulement des échangeurs de cations, mais aussi des échangeurs d'anions ; nous connaissons des produits naturels et des produits de synthèse ; nous en connaissons d'inorganiques et d'organiques, et chaque jour révèle un ou plusieurs corps nouveaux de cette catégorie.

Il y a quelque temps (1), j'ai développé les lois générales qui régissent cette réaction d'échange. Elle s'est révélée depuis, applicable à tous les corps nouvellement introduits pour les mêmes usages. Je ne m'y étendrai donc pas davantage, me contentant d'en invoquer les grandes lignes.

Pour éviter la confusion avec les anciens échangeurs de base, nous appellerons ces produits autres que les zéolithes par le nom grec Allassion (*αλλασσιων*), échangeur d'ion.

1° *Le phénomène d'échange d'ions.*

Depuis toujours, et encore maintenant, il y a deux conceptions pour expliquer le phénomène d'échange d'ions ; l'une, préférée surtout par les représentants de la chimie agricole, envisage l'échange d'ions comme une sorte d'adsorption, et l'exprime à l'aide de l'équation de Freundlich. L'autre préconisée par des physico-chimistes, est celle d'une réaction nettement chimique et c'est celle qui est de plus en plus acceptée.

Il résulte de mes essais que l'échange est une réaction chimique bien définie, régie par la loi des masses et la règle des phases, et qui peut s'exprimer comme suit :

L'échange d'ions entre une solution de sels qui les contient, et un échangeur d'ions solide est régi par les lois de l'extraction, l'échangeur solide constituant l'un des solvants de l'ion, et le liquide, non miscible avec l'échangeur, l'autre. Cette extraction est accompagnée par le remplacement dans la solution (et dans la masse) de l'ion qui la quitte et qui provient de l'autre solvant. Les remplacements se font par équivalences. Il y a un équilibre qui est déterminé par le rapport de solubilité des deux corps les moins solubles du système, c'est-à-dire des deux composés présents dans la phase solide : le composé qui y était au début, et celui qui s'est formé en prenant un ion à la solution (2).

Il n'y a pas de contradiction entre l'explication du phénomène vu sous l'angle de l'absorption et l'explication ci-dessus. J'ai pu montrer que l'on peut ramener les formules empiriques établies en se

(1) *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, p. 732 et suiv.

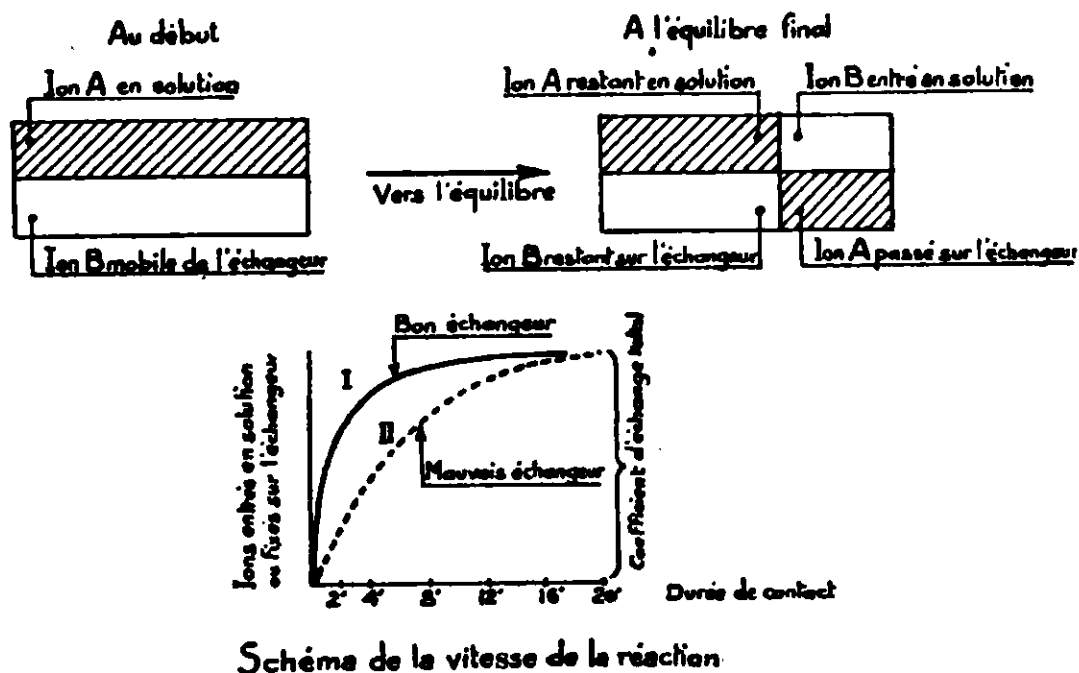
(2) *C. R.*, 1931, 193, 1013 ; t. 195 p. 1085 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1932. J. S. C. I., 1934, 53, 185-189.

servant de l'équation de Freundlich, aux formules dérivées de l'explication des résultats comme phénomènes d'extraction (3).

Il s'en suit que l'échange des ions se fait d'abord en surface, mais étant donnée la forte mobilité des ions échangeables, la diffusion, homogénéisante se fait avec une certaine vitesse vers l'intérieur de la masse.

On peut donc exprimer le phénomène de l'échange à l'aide d'une formule de l'extraction d'après Berthelot, légèrement modifiée. Si l'on imagine un équiv. g. d'un ion en solution, venant en contact avec un équiv. g. d'un autre ion échangeable, fixé sur un échangeur, il y aura au bout d'un certain temps un équilibre (fig. 1).

Fig. 1



Représentation schématique de la réaction d'échange d'ions

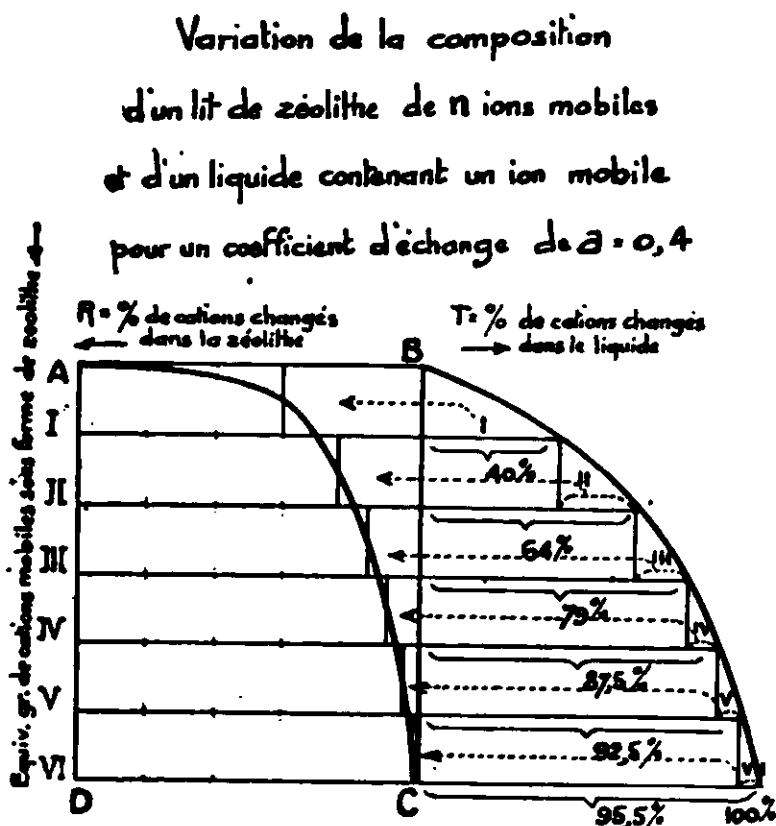
Puisque la réaction n'est autre chose que l'extraction de l'ion en solution par la masse de l'échangeur, tout se passe dans le temps selon la courbe I de cette figure; elle est rapide au début puis se ralentit de plus en plus. Le coefficient de partage à l'équilibre sera appelé par nous coefficient d'extraction : α .

Cette courbe a une certaine importance au point de vue pratique. Dans des appareils dans lesquels on provoque les réactions d'échange, on fait circuler le liquide aussi vite que pratiquement possible; il s'y agit d'avoir un maximum d'échange dans un minimum de temps. Ceci n'est possible que pour des produits donnant, pour l'effet du temps, l'allure de la courbe I, où au bout de 3'-4' de

(3) *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, p. 1782-1790.

contact, plus des $3/4$ de la réaction sont complétés, tandis que, pour un corps donnant la courbe II, le même temps ne suffit qu'à donner un tiers de la réaction.

Fig. 2



La figure 2 indique la variation d'une solution de sel (donc d'une certaine quantité d'ions) traversant un lit d'échangeurs juste suffisant pour en dissoudre, donc en retenir 95 0/0, avec un coefficient d'échange de 0,4.

La figure 3 indique comment ce lit d'échangeurs doit s'agrandir pour en retenir des quantités de plus en plus grandes, les courbes indiquant la composition de ce lit (et son changement) au fur et à mesure qu'il est saturé. Plus la masse est grande, plus la colonne représentée par A B C' D' est haute, plus le rapport du triangle A C' D' inutilisé devient petit par rapport à la masse d'échangeur qui se transforme.

Ceci implique, naturellement, une utilisation de plus en plus rationnelle de l'ion régénérateur (4).

On peut s'imaginer qu'une solution, dont on extrait un ion dissous sous forme de sel, voyage à travers le lit d'allasion, représenté le long de la courbe AC dans la figure 3, et figurativement, y rabote

(4) Comp. La Sucrerie Belge, Juillet 1934, p. 254.

des copeaux d'ions qui lui servent pour échanger ses ions indésirables contre des ions acceptables dans la solution.

Ce sont ces principes qui servent à l'établissement des calculs pour la construction d'appareils échangeurs d'ions tels qu'ils sont

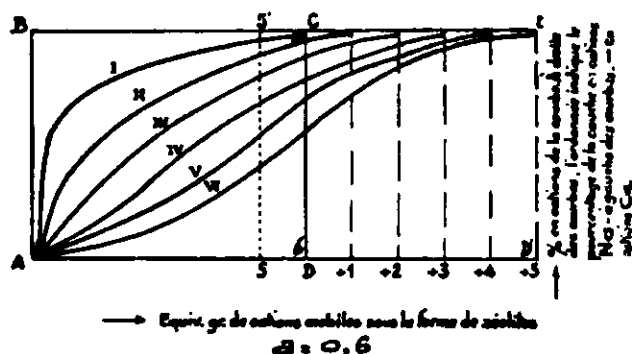


Fig. 3.

utilisés, entre autres pour l'épuration des eaux ; ils sont valables aussi bien pour les anions que pour les cations.

Les courbes varient selon :

- a) La durée du contact ;
- b) Le coefficient d'échange ;
- c) La capacité d'échange du produit.

Mais elles varient très peu avec la concentration, comme c'est le cas pour tout phénomène soumis aux lois de l'extraction.

Lorsqu'il y a en solution deux ions qui doivent être retenus, celui au coefficient d'échange plus grand sera retenu dans les couches supérieures du lit, et ne se présentera à la sortie de l'effluent qu'après que l'autre ion y aura fait son apparition.

2° Principes de préparation d'allassions.

a) *Allassions pour cations.* — Comme nous l'avons dit au début, les seuls échangeurs connus il y a une dizaine d'années, étaient les silico-aluminates (zéolithes). Ils servent à épurer les eaux calcaires, en changeant les ions Ca qui s'y trouvent, contre des ions Na, mais présentent, à cet usage, d'assez nombreux inconvénients, inconvénients que les nouveaux échangeurs ne présentent pas.

Ainsi, les zéolithes, surtout les zéolithes synthétiques, ne fonctionnent guère bien avec des solutions chaudes : leur solubilité augmente et leur rigidité de gel colloïdal ne leur permet pas de supporter des contractions et des dilatations successives dues à des variations de température ; ils tombent donc en poussière, empêchant ainsi le passage de liquides à travers le lit qu'ils composent. Ensuite, ils ne peuvent pas fonctionner comme échangeur d'hydrogène car, si on les traite avec un acide, même faible, son H déplacera bien, en partie, l'ion mobile de la zéolithe, mais il dissoudra en

même temps l'alumine, de sorte qu'après quelques cycles de régénération, la zéolithe ne contiendra que de la silice plus ou moins colloïdale, à peine combinée à des métaux amphotères.

Enfin, elles ont un penchant pour des réactions secondaires. Certains métaux, dont les fonctions sont appropriées, se fixent sur la molécule de zéolithe et ne sont plus échangeables, et en diffusant à travers la masse, en changeant la composition, donc la capacité d'échange; c'est le cas, par exemple, avec les ions Fe^{+++} et Al ; certains argiles présentent ce phénomène, même avec les ions des métaux alcalins. Une fois saturée de fer, une zéolithe laissera passer les ions de fer ferrique sans les échanger.

Ces inconvénients ont conduit à la recherche d'autres échangeurs de cations que les zéolithes, mais qui ne présentaient pas ces défauts. Or, ces corps échangeurs d'ions, organiques, étaient connus par les chimistes agricoles depuis 1923 (5).

C'étaient les *acides humiques*.

On a commencé à les préconiser comme échangeurs d'ions dans l'industrie de la purification des eaux depuis 1931 (6). Une préparation pratique et rapide des humates a été décrite par Kreulen (7). Il part de lignite qu'il traite avec de l'acide sulfurique à 65° B^e. D'après lui, les matières humiques sont sulfonées, et restent en partie sur la lignite, et se dissolvent en partie dans l'acide.

C'est sur ce procédé, devenu classique, que s'est fondée l'industrie de la fabrication des échangeurs de cations à base d'humates, ou d'acides humiques. On a bien essayé de proposer des variantes, mais le fond de la préparation reste le même: action d'acide sulfurique plus ou moins concentrée, addition ou non de différents adjuvants à certains charbons, de préférence des lignites, et, la réaction une fois terminée, lavage du produit jusqu'à disparition de la réaction acide.

On peut obtenir ainsi, en partant de matières carbonifères granuleuses, des grains d'échangeurs à la dimension voulue et ayant une capacité d'échange supérieure en poids, identique quant au volume, aux zéolithes artificiels connus. La préparation est toutefois délicate. Le produit est d'autant plus résistant qu'il contient moins de soufre. Dans sa forme finale, il est constitué d'acides humiques se trouvant fixés sur un substrat de charbon.

On ne connaît pas grand'chose sur la chimie des acides humiques: Ubaldini (8) estime que ce sont des corps à grand poids moléculaire, ayant 7 0/0 de groupes OH, et 20 0/0 de groupes COOH, et correspondant à la formule brute $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2)^n$. Ce sont donc des oxyacides assez forts « plus ou moins sulfonés » présentant de ce dernier fait des solubilités plus ou moins prononcées dans l'eau et, dans la forme où ils sont utilisés comme échangeurs, fixés plus ou moins solidement sur un support de charbon.

Leur application comme échangeurs de cations, présente de con-

(5) HEUMANN, *Ztschr. f. Pflanzenernährg*, 1923, A. 6.

(6) BORROWMAN, U.S.A.P., 1.793.079.

(7) KREULEN, *Ztschr. f. Brennstoffchemie*, 1927 (8), p. 337.

(8) UBALDINI, *Ztschr. f. Brennstoffchemie*, 1937, Vol. 18, p. 273.

sidérables avantages sur les zéolithes employées dans le même but jusqu'à maintenant.

Ils ne sont pas seulement des échangeurs de cations, mais aussi des échangeurs d'hydrogène, ce que les zéolithes ne peuvent être. En effet, ces corps, dérivés ou contenant des humates ou des acides humiques, sont, par leur préparation même, parfaitement stables aux acides, même aux acides forts. Ils pourront donc servir comme échangeurs d'hydrogène, ce qui a une *importance capitale* dans toute une série de problèmes dont la solution leur est demandée, et notamment pour l'épuration des eaux.

En effet, si l'on passe à travers un lit d'allassion, composé d'humates acidifiés, une eau calcaire, ou magnésio-calcaire, ou même sodo-calcaire, les ions métalliques de l'eau changeront de place avec les ions hydrogène de l'allassion, tout à fait selon le graphique des figures n° 1-3. L'eau qui quittera le lit d'allassion ne contiendra plus aucun cation et, comme la plupart des eaux contiennent comme salin, en majeure partie des carbonates et des bicarbonates, un simple dégazage pour éliminer l'acide carbonique sous forme de CO_2 gazeux permettra d'obtenir des eaux partiellement déminéralisées, ne contenant comme acides que les acides correspondant à la dureté permanente des eaux, c'est-à-dire aux sels qui étaient présents dans l'eau brute sous forme de chlorures, sulfates, etc...

Une neutralisation de cette acidité fixe par des alcalins, soude, potasse, etc., permettra d'obtenir des eaux parfaitement adoucies, mais aussi partiellement déminéralisées, puisque toute la partie des sels qui étaient présents comme carbonates ou bicarbonates aura été éliminée.

La neutralisation peut se faire soit directement, comme nous l'avons dit, soit en mélangeant les eaux ainsi traitées avec des eaux ayant passé à travers un lit de zéolithe sodée, ou à travers un lit d'un allassion (humate) sodé, puisque ce dernier fonctionne alors comme une zéolithe ordinaire ; ces eaux contiendront autant de carbonates et de bicarbonates de soude que contenait l'eau brute en carbonates ou bicarbonates alcalino-terreux, et pourront neutraliser les eaux acidifiées par le passage à travers un allassion d'hydrogène.

On pourra aussi arriver à la neutraliser, comme nous le verrons plus loin, à l'aide d'allassions basiques (échangeurs d'anions) qui échangeront un ion OH contre l'acide encore présent dans l'eau partiellement épurée, et donneront ainsi une eau presque absolue.

Aucun de ces résultats ne peut être obtenu à l'aide de zéolithes, ceux-ci n'ayant pas de H^+ échangeable. L'adoucissement des eaux qui passent à travers eux n'est dû qu'à un échange des ions alcalino-terreux contre un ion Na . Les sels que contenait l'eau brute ne sont pas éliminés, ils sont seulement transformés en sels de sodium ; il n'y a donc pas de déminéralisation, comme avec les allassions d' H , mais simplement une transformation des sels présents en sels alcalins. Pour des eaux pour chaudières, etc..., l'alcalinité accrue de l'eau devient gênante ; cet inconvénient

n'existe pas lorsque l'on emploie, pour épurer une eau, des allassions d'hydrogène.

Un deuxième avantage de ces produits consiste dans la résistance des allassions à base d'humates à la chaleur. En effet, tandis que les échangeurs zéolitiques souffrent dès que la température de l'eau dépasse 40°, les allassions d'humates résistent indéfiniment à des eaux de 100°, et aussi à des variations de température et ce, grâce à l'élasticité plus complète de la matière.

Un troisième avantage consiste à la possibilité d'employer ces allassions avec des eaux ferrugineuses, le fer échangeant comme les autres cations.

Enfin, un quatrième avantage consiste dans la possibilité d'appliquer aux eaux ayant traversé un allassion de H, des procédés d'épuration par électrodialyse. Dans les appareils actuels d'électrodialyse, l'eau à épurer est partagée en trois parties : a) l'eau épurée, b) la solution qui entoure la cathode et c) la solution qui contient les anolites (solution des acides). Si l'on épure par électrodialyse des eaux ayant passé par un allassion d'H, cette eau ne contiendra que des acides ; le catholite ne sera qu'un liquide dans lequel il y aura des bulles d'hydrogène, et toute l'incrustation des diaphragmes par des boues des sels amenés par le courant à la cathode sera éliminée ; en somme, au lieu d'électrodialyse, il n'y aura qu'une électrolyse avec diaphragme. L'épuration sera plus complète et coûtera bien moins de courant.

Lorsqu'un lit d'allassion d'H est épuisé, c'est-à-dire dès qu'il laisse passer des ions métalliques, ce que l'on peut constater par la méthode hydrotimétrique après la neutralisation de la prise d'essai, on le régénère soit avec de l'acide chlorhydrique, soit à l'acide sulfurique dilué, et on le lave.

Autres échangeurs de cations synthétiques. — Les humates, quoique excellents, ne présentent pas encore le summum de ce que l'on peut atteindre pratiquement dans ce domaine des échangeurs de cations ; ils ont l'inconvénient d'avoir une capacité un peu insuffisante, c'est-à-dire de nécessiter des lits d'épuration trop grands pour des liquides trop concentrés en salin.

On trouve depuis quelques années dans la littérature chimique, des données indiquant des efforts dans le sens de la création de corps nouveaux ou de la sélection de corps plus ou moins connus, qui présentent des qualités d'échange de cations. J'ai également étudié, depuis bientôt 2 ans, la possibilité de faire, ou de sélectionner des corps pouvant donner des résultats à ce sujet.

Le premier corps synthétique proposé dans ce domaine l'a été par 2 chimistes anglais du National Chemical Laboratory de Teddington, MM. B. Adams et E. Holmes. Ces deux chercheurs, sous l'impression de la composition de l'acide humique, reconnu être un oxyacide, cherchèrent les moyens de créer des oxyacides synthétiques insolubles, et y réussirent en employant un des moyens classiques de l'insolubilisation en chimie organique, la condensation par l'aldéhyde formique. Ils appliquèrent cette méthode connue aux oxyacides les plus facilement accessibles, les tannins. Ils décri-

vent (9) le procédé de condensation en milieu acide, de différents tannins et de phénols avec de l'aldéhyde formique ou d'autres aldéhydes. Ils obtiennent des corps plus ou moins insolubles, et en déterminent la capacité d'échange de cations. Cette capacité est meilleure que celle des humates, mais ces corps présentent l'inconvénient de ne pas être suffisamment insolubles.

S'inspirant de leurs travaux, la I. G. proposa également des produits de condensation entre phénols, polyphénols, et même du lignite, et de l'aldéhyde formique, en présence d'acide sulfureux (10); puis le produit de condensation d'amines et de l'aldéhyde formique, dont la fonction basique est contrecarrée par l'introduction d'un groupe sulfonique (11). Ceci augmente naturellement également le degré de solubilité de ces corps.

Enfin, la Ellis Foster Co de New-Jersey décrit (12) un procédé également influencé par les travaux d'Adams et Holmes, dans lequel des tannins sont soumis à un traitement identique à celui auquel Kreulen avait soumis le lignite, c'est-à-dire la sulfonation.

J'ai pu montrer qu'en général des acides, ou des corps à réaction acide, insolubles sous la forme libre ou sous la forme de leurs sels, sont des échangeurs de cations, à condition qu'ils soient mouillés par l'eau et les solutions aqueuses. Il n'est pas nécessaire d'obtenir l'insolubilité par une condensation à l'aldéhyde formique, etc... Des corps polymères, si l'on y introduit des fonctions acides, deviennent, s'ils ne sont pas solubilisés par ce traitement, des échangeurs de cations. Par exemple, le polystyrolène, nitré puis, réduit, diazoté et transformé en nitrile, que l'on saponifie ensuite, donne un échangeur de cations; on peut employer aussi des acides qui se polymérisent facilement, à condition que la polymérisation ne se fasse pas à l'aide du radical fonctionnel: par exemple, les acides poly-(alcoyl)-acryliques donnent des échangeurs de cations, mais ne sont pas pratiquement utilisables parce qu'ils gonflent de trop à l'eau; on les prépare à partir des éthers acryliques polymérisés, utilisés comme matières plastiques, que l'on saponifie dans leur solvant approprié. Un autre groupe assez facilement accessible consiste dans les esters acides polyvalents, à condition que le radical estérifiant soit assez grand pour les rendre insolubles, tant comme sels que comme acides dilués.

Il ne suffit d'ailleurs pas qu'un produit ait un poids moléculaire élevé, qu'il soit acide et ses sels insolubles dans l'eau; il faut qu'il puisse se mouiller. Ainsi les acides de cire (acides moutaniques), les acides gras des huiles hydrogénées, etc..., ne sont pas des échangeurs, parce que leur hétéropolarité étant trop grande, ils ne se mouillent pas à l'eau.

D'autre part, il y a des acides insolubles sous leur forme libre, et celle de leurs sels qui se mouillent bien, qui ne constituent pas

(9) *Chem. and. Ind. Tr.*, 1935, 54, 9.

(10) *Br. Fr.* 823-808, 1937.

(11) *Br. Fr.* 814-808, 1937.

(12) *Ind. Eng. Chem.*, Mars 1918.

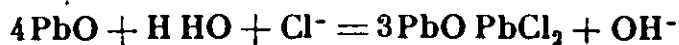
de grosses molécules, mais qui, quand même, ne conviennent pas, parce qu'au moment de leur saturation par des cations, c'est-à-dire au moment de la formation de leurs sels, l'augmentation du volume est telle que les grains ou les cristaux qui forment le lit de l'épuration, se transforment en boue qui ne laisse plus passer le liquide. C'est le cas, entre autres, de l'acide urique et de certains acides diphéniques, quoiqu'il y ait des dérivés de ce groupe qui donnent des échangeurs parfaitement utilisables, sauf leur prix...

Enfin, point n'est besoin de se limiter aux aldéhydes comme agents de condensation. Les produits de condensation, d'après Diels et Alder (condensation maléique), de même que d'autres procédés employés dans la synthèse des matières colorantes, peuvent mener à des échangeurs de cations qui présentent toutes les qualités requises pour un bon fonctionnement; dans beaucoup de cas, leur capacité d'échange, à volume égal, et à prix égal, est plus grande que celle des dérivés du type des humates.

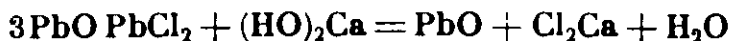
b) *Allassions pour anions.* — Comme nous venons de l'indiquer, on peut, lors de l'épuration des eaux, compléter l'élimination du salin, à l'aide d'un échangeur d'anions, qui pourra, soit céder des ions OH à l'eau devenue acide après passage sur un allassion d'H au lieu des autres anions acides, soit les capter par simple addition.

Les échangeurs d'anions sont connus depuis plus longtemps même que les échangeurs de cations. Ils ont été utilisés industriellement depuis 1787. Nous connaissons, comme indiqué au début de cet article, des échangeurs d'anions inorganiques et organiques, naturels et synthétiques.

Les échangeurs d'anions inorganiques. — Il y a eu toute une industrie qui était basée sur l'échange d'anions avec un échangeur inorganique : c'est la fabrication de la soude d'après le procédé de Scheele, exploité en Angleterre de 1787 jusqu'au début du siècle dernier (1806) à Walker-on-Tyne par Kirwan, puis par Baschet, et même pendant un certain temps en France. Elle consistait à faire passer une solution de saumure à travers un lit de litharge, qui se transformait en oxychlorure de Pb, puis était régénéré par une solution de chaux dans l'eau. Les réactions ioniques de ce procédé ont été élucidées en 1907 (13) ainsi :



et, pour la régénération :



Les oxhydrates de certains métaux, lorsqu'ils sont insolubles, captent également les anions, surtout d'acides, pour donner des sels basiques insolubles, ainsi l'oxyhydrate de fer (14), l'oxyde de plomb (15), l'oxyde d'étain sous la forme d'acide β -stannique (16), etc.

(13) *Ztschr. f. Elektrochemie*, 1907, 13, 165.

(14) *Ber.*, 1926, 59, 1730.

(15) *Bull. Soc. Fr. de Minéralogie*, 1897, p. 186.

(16) *J. Chem. Soc.*, 1922, p. 441 et 1122.

L'alumine a été employée comme capteur d'acide en pharmacie par Cloetta depuis 1921 (Alucol-Wander).

Dans sa œuvre sur les manipulations de chimie colloïdale, Wolfgang Ostwald a décrit ce phénomène en 1922.

Récemment, ces réactions ont été proposées pour la désacidification des eaux. Cette méthode de désacidification des eaux a été également brevetée par la I. G. (17). Il ne semble pas, toutefois, que les résultats obtenus avec ces corps soient très concluants.

Les échangeurs d'anions organiques. — L'échange d'anions d'acides forts par des protéides a été observé en premier lieu par Kober, à Camstadt en 1851, qui employa ce phénomène industriellement dans le procédé qu'on appelle la « carbonisation » de déchets de textiles ; en traitant des déchets de tissus mixtes par des acides forts, on détruit la cellulose, donc la partie des déchets constituée par le coton, le lin, etc., et on garde comme résidu la laine, qui a formé avec l'acide un composé d'addition. On lave le produit ainsi obtenu à l'eau, puis on régénère la laine par un lavage au carbonate de soude, qui élimine l'acide étant resté combiné à la laine (18).

Ce procédé a été également reproposé pour retenir les acides contenus dans des eaux ayant subi un traitement par des échangeurs de cations. Pour cet usage, le produit présente pourtant toute une série d'inconvénients. En effet, pour que l'eau puisse encore traverser un lit d'échangeur constitué par de la laine, il ne faut pas que celle-ci soit trop comprimée ; mais si dans un volume d'un récipient rempli de laine le poids de cette dernière dépasse 20 0/0 du poids de l'eau que peut contenir le récipient (c'est-à-dire que la densité d'utilisation apparente dépasse 0,2), les fibres seront tellement serrées qu'elles ne laisseront plus passer de liquide, et même dans ces conditions, la capacité d'échange est tellement faible que le lit ne peut guère neutraliser que des quantités infinitésimales d'acide, à peine 4-5 fois son volume, pour une eau de Paris ayant passé par un échangeur de cations acide. En outre, en tant que matière organique, elle est apte à des infections, ce qui peut contaminer l'eau qui passe à travers.

Nous avons songé, dans notre laboratoire, à améliorer les défauts de la laine pour cette application, en augmentant sa capacité d'échange. On y arrive en estérifiant la fonction acidique de l'acide-amine qu'est la laine, afin de libérer la fonction basique de l'amine, partiellement saturée jusqu'alors par la fonction acide (19). Si cette estérification est obtenue par le traitement avec l'alcool absolu à chaud en présence de 1 0/0 d'acide chlorhydrique, on arrive à augmenter la capacité d'échange de 60 0/0 environ ; si l'estérification se fait à l'aide de sulfate de méthyle, non seulement la capacité augmente, mais la vitesse de réaction aussi ; cette dernière de plus de 25 0/0, probablement à cause de l'alcoylation des groupes aminés de l'acide-amine, qui deviennent de ce fait plus basiques. Malgré cette amélioration, le défaut inhérent aux matières fibreuses :

(17) Brev. Fr. n° 814.808.

(18) *Revue Générale des Matières Colorantes*, 1938, p. 242 et ss.

(19) *C. R.*, 1937, 206, 1235.

leur densité apparente trop faible, empêche leur emploi à l'usage auquel on le destine. Une augmentation plus importante de la capacité est obtenue lorsque la laine ainsi traitée est diazotée directement, comme pour la coloration « Ingrain » et couplée avec des polyamines, pour y introduire de nouveaux radicaux basiques, mais ceci ne suffit toujours pas pour obtenir des produits d'une capacité suffisante. D'autres produits protéiques, comme la corne, traités de la même façon, et pour lesquels on espérait ne pas rencontrer l'inconvénient de la densité apparente insuffisante, présentent une surface tellement petite, qu'ils sont également pratiquement peu utilisables. Il en est de même avec du coton teint par des colorants directs ou par des colorants basiques développés sur libre, quoiqu'il y ait des progrès considérables par rapport à la laine dans quelques unes de ces teintures; et nous avons bien réussi à faire des échangeurs d'anions acceptables à l'aide de produits à base de celluloses, notamment des aminocelluloses préparées à partir d'éthers de cellulose granulés, traitées par des arylsulfochlorures et de l'ammoniaque, — et analogues.

Des matières colorantes seules ont également été employées dans le but précité. Leur qualité d'échanger des anions dépend : 1° de leur solubilité, qui doit être très faible dans de l'eau, dans des acides, des solutions de bases et de sels, et 2° de leur basicité. Ainsi, la capacité d'échanger des anions a été décrite par Wills-tätter en 1909 (20) pour le noir d'aniline, lors de la recherche des fonctions quinoniques de ce corps. Lorsqu'il eut traité ce corps par de l'acide chlorhydrique, puis enlevé l'excès d'acide par lavage, et l'acide fixé par de l'ammoniaque ou du carbonate de soude, espérant avoir fixé une partie de l'halogène sur une des fonctions de la molécule, il a retrouvé quantitativement l'anion qu'il avait fixé, en dosant le chlore dans le liquide de lavage basique. L'opération, répétée avec de l'acide sulfurique, a donné le même résultat (21).

C'est un échangeur d'anions médiocre; il possède bien une grande molécule, mais sa condensation s'est faite à l'aide des groupements basiques fonctionnels, de sorte que 1/8 seulement des radicaux basiques d'azote fonctionne comme tel. En outre, c'est une base faible, dont les sels s'hydrolysant assez facilement, sont instables en présence d'un grand excès d'eau.

D'autres échangeurs d'anions organiques synthétiques ont également été proposés par Adams et Holmes, en même temps que leurs échangeurs de cations. Ils emploient, pour les condenser avec l'aldéhyde formique, au lieu d'oxyacides à fonction acide, des produits organiques à réaction basique, c'est-à-dire des amines aromatiques (22) ou certaines autres bases aminées. Ces corps, également connus depuis assez longtemps (des résines de formaldéhyde-urée) présentent un certain avantage et assez d'inconvénients. L'avantage consiste dans le fait qu'on les obtient sous forme de

(20) *Ber.*, 1909, 42, p. 4120 et suiv.

(21) Redécrit dans *Br. Fr.* n° 826.408.

(22) *Br. Fr.* n° 796.797 du 3 nov. 1934, *J. S. C. I.*, 1935, Tr. 54, p. 9.

résine assez dense qui peut être granulée à la grandeur désirée, permettant une bonne répartition du liquide lors de l'emploi comme échangeurs d'ions. On peut donc les employer comme lits d'épurateurs, les densités apparentes étant suffisantes. Un des principaux inconvénients de ces corps est leur mauvaise insolubilité ; en fait, leurs chlorhydrates sont solubles dans l'eau jusqu'à y laisser une teneur d'une trentaine de mg. de Cl/L.

On a proposé d'améliorer ces produits, soit en augmentant leur basicité par une alcoylation à fond (23), soit par augmentation des fonctions amine (24) à l'aide de leur recondensation avec la cyanamide. On obtient bien des produits avec une meilleure insolubilité, mais l'agrandissement du nombre de radicaux aminés réagissants cause pour quelques-uns de ces produits une augmentation telle de leur volume au moment où ils additionnent des acides, qu'ils peuvent arriver à se déliter. En outre leur prix est excessif.

Un produit décrit par Winzer (25) n'a pas ce dernier inconvénient. Il est obtenu en saturant le lignite sous pression avec de l'ammoniaque. Comme pour les naphthols, les fonctions OH changent de place avec des fonctions NH_2 et on obtient des lignites aminés qui ont bien une réaction basique, mais leur capacité d'échange est infime.

Nous avons également essayé différents produits dans le but de les employer comme échangeurs d'anions. Les principes qui nous ont guidés étaient les mêmes que ceux employés pour la synthèse des échangeurs de cations : obtenir un corps à réaction basique, insoluble à cet état, comme à l'état des sels, suffisamment basique pour ne pas être hydrolysé ses sels une fois formés, et se mouillant bien. Ainsi, les nitrophénylosazones des aldéhydes et des cétones, après réduction, surtout s'ils ont une molécule complexe, sont de fort bons échangeurs d'anions. Le polystyrolène, nitré et réduit, donne également des résultats fort satisfaisants, ainsi que les aminocelluloses précitées. Certaines matières colorantes, par exemple celle obtenue en copulant 2 mol. de nitraniline diazotée avec 1 mol. de pbloroglucine (26) puis le colorant réduit au sulfure de sodium et alkylé donne un échangeur d'anions assez bon, mais d'un prix assez élevé. On obtient des produits de bon pouvoir d'échange, d'une densité appropriée et d'un prix abordable en se servant de certains dérivés basiques de l'acide cyanurique, tels que, ou substitués, condensés ou polymérisés.

La plupart des produits mentionnés sont composés de molécules assez simples ; leur insolubilité est inhérente à la qualité de la molécule, et non à la grandeur de cette dernière, quoiqu'en principe, on peut toujours arriver à des corps insolubles échangeurs d'anions ou de cations, en polymérisant des corps simples adéquats, à condition que la polymérisation ne se fasse pas à l'aide de groupements fonctionnels.

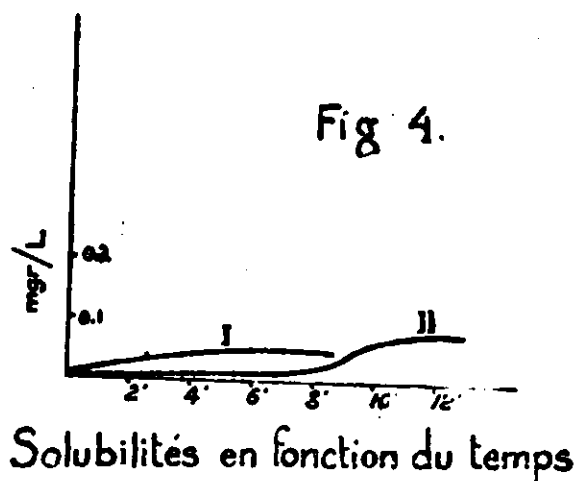
Enfin point n'est besoin d'avoir recours à des insolubilités abso-

(23) D. Br. Angl. n° 12686/37, I. G.

(24) D. Br. Angl. n° 13541/37 I. G. — (25) *Brennstoffchemie*, 1937, 18, 279.

(26) WESSELSKY, *Ber.*, 1876, p. 211. — PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1895, 67, 933.

lues; une mauvaise solubilité, très lente, suffit; le peu de temps de contact entre les liquides et les lits d'échangeurs permet de se prévaloir d'une solubilité très lente, comme si c'était une insolubilité parfaite. Entre 2 corps mal solubles dont la courbe de solubilité dans le temps est convexe pour l'un (comme la courbe 1 de la fig. 4), et concave pour l'autre (courbe 2), cette dernière, quoique



plus soluble à l'état de saturation, est plus utilisable comme échangeur que le corps de la courbe 1.

Applications des allassions. — La principale application des allassions consiste dans la *préparation d'eau très épurée, égale à l'eau distillée.*

Il y a également d'autres applications, mais l'épuration complète de l'eau vient de recevoir dans les derniers dix mois sa consécration industrielle.

La base fondamentale de ce procédé d'épuration consiste à faire passer une eau ordinaire, contenant des bicarbonates, des carbonates, des sulfates, des chlorures de Ca, de Mg, éventuellement de Na, etc..., à travers un allassion d'H, saturé d'H échangeable; l'eau lui cède ses cations, et reçoit en échange l'hydrogène, équivalent pour équivalent, en se transformant en acide, tandis que l'allassion garde les cations.

L'eau, ainsi délivrée de ses cations, n'est autre chose qu'un mélange d'acides fort dilués. Ce mélange d'acides est débarrassé par dégazage du gaz CO_2 formant son acidité carbonique et ce par simple pulvérisation, et vient ensuite en contact avec un échangeur d'anions, auquel il cède ses anions, et qu'il quitte à l'état pour ainsi dire absolument neutre et pur. Sa pureté peut être contrôlée par un conductomètre, indiquant la résistance électrique de l'eau obtenue.

Lorsque soit l'un, soit l'autre des allassions laisse apparaître les premiers ions non retenus, la conductivité de l'eau monte, ce qui est indiqué par le conductomètre. C'est la preuve de la saturation d'un des lits d'allassion. On arrête à ce moment l'arrivée de l'eau, pour régénérer les échangeurs.

Un dosage du liquide quittant l'allassion d'H à l'aide de l'hydrotimétrie après neutralisation à la soude montrera si c'est cet allassion ou l'autre allassion qu'il faut régénérer.

La régénération se fait à l'aide d'acide sulfurique dilué pour l'échangeur de cations, et à l'aide d'une solution diluée de carbonate de soude ou d'une autre solution alcaline, pour l'échangeur d'anions.

A cet effet, on fait ruisseler le liquide régénérateur à travers le lit d'allassion auquel il est destiné, puis on rince ce dernier à l'eau, et on le remet en circuit.

Lorsqu'on emploie de l'acide sulfurique comme régénérateur, il est bon de se tenir dans les limites de concentration favorisant la formation de l'anhydrite, dont la solubilité est de 1,3 0/0 dans l'eau, et non du gypse, dont la solubilité n'est que de 0,2 0/0. On y arrive en se tenant dans des concentrations entre 1 1/2 et 2 0/0 d'acide ; alors le gypse ne se forme que lentement, il reste en sur-saturation et ne se précipite pas à l'intérieur des interstices du lit de l'allassion, mais seulement quelques minutes après que le liquide de régénération aura quitté le lit d'épurateur. Il n'y a aucune précaution à prendre si la régénération est effectuée à l'aide d'acide chlorhydrique.

L'eau obtenue dans des appareils industriels basés sur le principe ainsi décrit a une conductivité entre 500.000 et 250.000 $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ due surtout à la présence de traces de CO_2 et un extrait sec inférieur à 6 mg., à 105° C.

Après enlèvement total de la silice, ce chiffre est encore diminué.

Élimination de l'anion d'acide silicique. — Les allassions n'éliminent pas la silice. Pour obtenir une eau exempte de silice, afin d'avoir des extraits secs très faibles, il faut employer des procédés spéciaux.

La silice est en partie éliminée par filtration à travers l'alumine activée ; elle est aussi partiellement éliminable par filtration à travers la brucite, et certains oxyhydrates de métaux lourds (27) ; la régénération de ces corps est toutefois très pénible, souvent impossible.

Un moyen élégant et rapide consiste dans le traitement des eaux avant leur passage sur les échangeurs, par des aluminates, de préférence des aluminates insolubles car la silice ne se précipite que s'il y a, d'une part un p_H alcalin aux environs de 8 au moins, plutôt plus, d'autre part s'il y a un précipité floconneux qui se forme en même temps, sur lequel elle peut se fixer par adsorption colloïdale.

De fort bons résultats ont été obtenus en filtrant l'eau contenant la silice à travers une couche de ciment rapide hydraté, c'est-à-dire de l'aluminate de chaux. Ce corps réagit avec les bicarbonates de l'eau, libère de l'alumine qui capte la silice, et donne aussi l'alcalinité suffisante pour la coagulation des gels de silice et ses dérivés qui se forment. En même temps, une partie de la dureté de l'eau disparaît.

Une eau ainsi désiliciée et traitée ensuite par des allassions d'il et des allassions basiques, permet des réductions de l'extrait sec à des taux qui se comparent avec ceux que donne l'eau distillée.

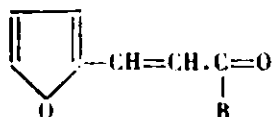
Ce système de traitement permet l'épuration d'eaux fortement saumâtres; des eaux d'une dureté hydrotimétrique dépassant 100° fr. et contenant en plus 3-4 g. de ClNa ont pu être rendues parfaitement potables par simple filtration à travers des allassions.

N° 3. — Systèmes furaniques du type des chalcones
(X^e Communication de la série « Condensations des composés furaniques »); par W. W. TSCHELINZEFF.

(15.7.1938.)

Les composés de la série furanique qui d'après leur structure ressemblent aux chalcones de la série aromatique donnent comme ces derniers avec l'acide sulfurique à 50-100/0 et l'acide chlorhydrique concentré des composés colorés, mais non pas de couleur cuivre, ce sont des pigments violet éclatant.

Par l'étude de divers dérivés de la série indiquée nous avons établi que la condition obligatoire pour l'apparition de la couleur violet vif est la présence du système carbo-oxygéné conjugué directement lié avec le noyau furanique :



Le remplacement de R par H dans ces composés amène à la résinification avec les acides concentrés; de même, les aldéhydes du type aldéhyde-cinnamylidène-acétique donnent tant avec l'anneau furanique qu'avec l'anneau aromatique des produits de résinification. En remplaçant R par OH on n'obtient avec ces acides aucune coloration tant dans la série furanique, qu'aromatique; de même, on n'obtient aucune coloration avec les acides du type acide cinnamylidène-acétique tant avec l'anneau furanique qu'aromatique. Les composés avec les groupes céto- et les groupes hydroxyliques mais sans le système carbo-oxygéné conjugué ne donnent également aucune coloration.

Comme pour les « chalcones » du type aurine, nous désignerons les composés de la série furanique avec une couleur violet vif comme des « violones ».

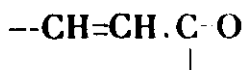
Nous présumons que les chalcones donnent avec les acides concentrés des groupements quinoniques, et les violones donnent des groupements oxoniens avec des anneaux furaniques isomérisés semblables aux groupements anthocyanidiniques.

Par la condensation du benzaldéhyde avec l'acétophénone on obtient un produit benzylidénique avec un groupe céto, qui, comme l'a trouvé St. Kostanecki (1), donne avec l'acide sulfurique con-

(1) KOSTANECKI et TAMBOR, *Ber.*, 1921, 32, 1899.

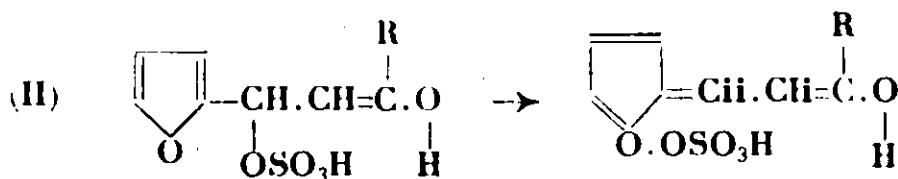
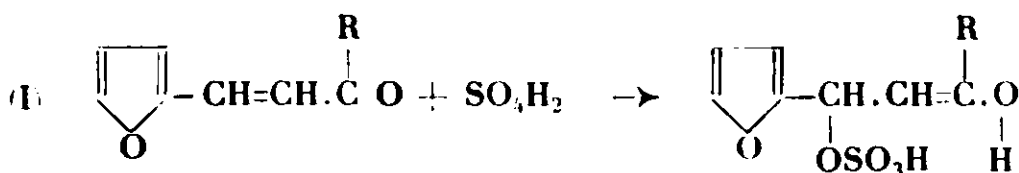
centré une substance de couleur cuivre, qui a reçu le nom de « chalcone ».

On a obtenu à présent une série de composés analogues avec divers substituants dans les anneaux et avec un groupe caractéristique pour tous ces composés :



(Système carbo-oxygéné conjugué).

Dans nos travaux précédents avec de tels composés furaniques nous avons montré (2), que le système indiqué en présence de l'anneau furanique, d'une part, du radical méthyl, d'autre part, donne de même sous l'action de l'acide sulfurique à 50-60 0/0 ou de l'acide chlorhydrique concentré un composé coloré, mais, d'une teinte violet vif. Nous expliquons l'obtention de ce composé par l'isomérisation de la furfurylidène-acétone sous l'influence des acides concentrés en produits avec l'anneau furanique altéré, avec un groupement oxonien, semblable à celui qui s'obtient pour les anthocyanidines. Cette conversion s'effectue à notre avis de la manière suivante :



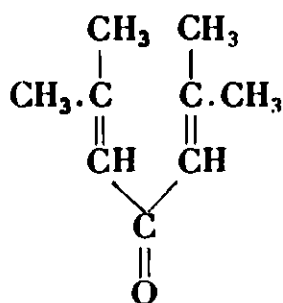
Or, les composés avec les anneaux furaniques et pyrroliques isomérisés doivent être colorés, car ils possèdent des groupements ressemblant aux quinones.

Tout au moins ils possèdent des combinaisons caractéristiques des atomes correspondant au schéma :

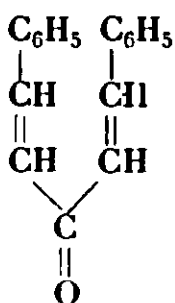


Toutes ces combinaisons avec le groupe céto sont colorées ce qu'on voit sur les composés suivants :

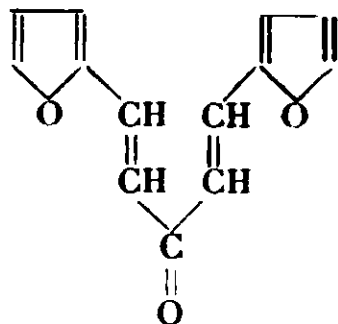
(2) W. W. TSCHELINZETZ et E. K. NIKITIN, *Bull.* [4], 1932, 51, 875; *Bull.* [4], 1933, 53, 1130.



Phorone
(Cristaux jaune vert).

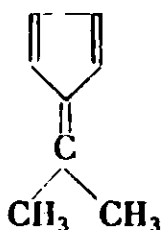


Dibenzylidène-acétone
(Cristaux jaunes).



Difurfurylidène-acétone
(Cristaux jaune éclatant).

Des combinaisons analogues dans les anneaux, comme par exemple les fulvènes, donnent une coloration même sans le groupe céto :



Par analogie avec les « chalcones » de Kostanecki on peut dénommer les composés furaniques colorés violets « les violones ».

Ni Kostanecki lui-même, ni plus tard les autres auteurs qui ont travaillé sur les chalcones (3) n'ont insisté sur la cause de la coloration chez ces composés. De même les auteurs des études récentes sur les composés des séries furanique et pyrroligue N. Maxim et J. Copuzeanu (4), s'occupant spécialement du problème de l'halochromie chez ces composés, ne s'arrêtent pas sur cette question du point de vue structurel.

Afin d'éclaircir la question de la coloration des composés de cet ordre, c'est-à-dire des chalcones et des violones, dont les premiers sont des composés aromatiques et les autres — furaniques, nous avons entrepris l'étude de leurs colorations en comparant les divers composés avec un même groupement d'atomes, en y variant des radicaux et en allant des radicaux furaniques jusqu'aux radicaux aromatiques et de ces derniers jusqu'aux radicaux aliphatiques.

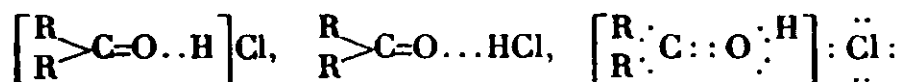
Parmi les divers composés possédant un système carbo-oxygéné conjugué il n'y en a que peu qui possèdent le pouvoir de fournir avec des acides concentrés des colorations vives. Les composés aliphatiques de ce genre ne donnent pas pratiquement de colorations fixes; ils se condensent en donnant seulement des résines du type des goudrons à teintes brun jaunâtre sale et brun rougeâtre, caractéristiques pour toutes les résines qu'on obtient avec des acides à partir de tous les composés non-saturés. C'est une couleur générale pour toutes les substances goudronnées. Les composés avec des radicaux aromatiques et un système carbo-oxygéné con-

(3) J. TANASESCU, *Bull.* [5], 1936, 3, 865; *Bull.* [5], 1937, 4, 1742.

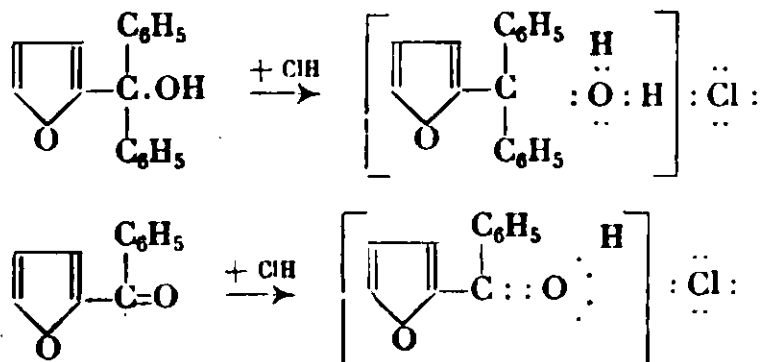
(4) N. MAXIM et J. COPUZEANU, *Bull. Fr.* [5], 1938, 5, 57.

ingué donnent avec des acides concentrés une teinte fixe jaune éclatant, tantôt verdâtre, tantôt complètement dorée semblable à celle des aurines. Cette coloration se produit avec l'acide sulfurique à 50-60 0/0 pour les « chalcones » typiques et les substances aromatiques semblables, mais en présence, obligatoire dans ces systèmes conjugués, d'un groupe carbonyle. Or, en remplaçant ce dernier par un autre groupe quelconque, même par un groupe carboxylique la teinte disparaît. Les composés pareils avec des anneaux furaniques donnent avec des acides une teinte violet éclatant, qui n'est caractéristique que pour les composés avec un système carbo-oxygéné conjugué non-altéré. Ce sont les seuls composés du type furanique qui se colorent en violet éclatant, car, les autres, sous l'influence des acides concentrés donnent, comme les composés aliphatiques, seulement les nuances indécises brun rougeâtre et brun jaunâtre, inhérentes aux résines.

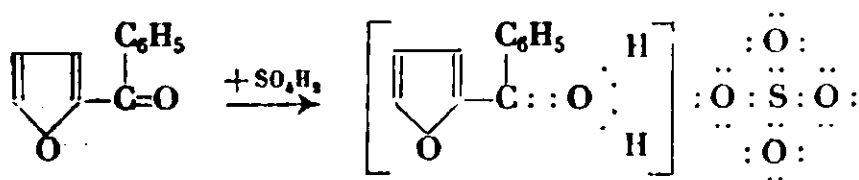
N. Maxim et J. Copuzeanu (5) essaient d'expliquer l'apparition de la coloration dans tous les cas signalés par une simple halochromie avec la formation de sels oxoniens en le démontrant d'après Hantzsch et Werner, ou d'après Pfeiffer, ou encore d'après la théorie électronique :



N. Maxim et J. Copuzeanu expliquent cette coloration par une simple addition des acides aux composés hydroxyliques et carbonyliques :



Dans le cas de l'action d'acide sulfurique sur les cétones ces auteurs proposent aussi un schéma analogue avec addition, au groupe carbonyle de deux atomes d'hydrogène de l'acide sulfurique et avec une formation du système suivant :



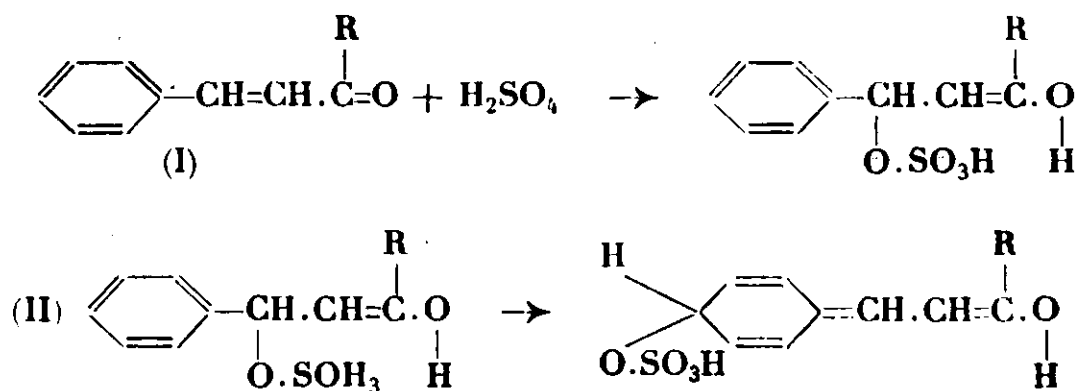
Donc ces auteurs ne classent pas les couleurs, ne distinguant pas

(5) N. MAXIM et J. COPUZEANU, *Bull. Fr.* [5], 1938, 5, 58-59.

entre les couleurs éclatantes caractéristiques et diverses couleurs sombres qui dépendent de la condensation des substances résineuses. Ces couleurs peuvent se produire par les hydrocarbures non saturés que nous désignons comme des couleurs goudroniques, n'ayant rien de commun avec les teintes aurine et violette.

Mais si cela était suffisant pour l'apparition de la couleur, c'est-à-dire si dans les groupements indiqués un chromophore était déjà présent alors tous les composés oxoniens seraient déjà colorés. En vérité il n'y a rien de pareil. Nous montrerons plus loin que les anneaux — dans le cas présent aromatiques et furaniques — jouent dans ce phénomène un rôle essentiel ; chez les composés aliphatiques correspondant la couleur ne s'observe pas.

Le fait, que les couleurs vives apparaissent aussi chez les composés aromatiques avec un système carbo-oxygéné conjugué conduit à admettre une isomérisation semblable à l'isomérisation furanique, laquelle dans les anneaux aromatiques conduit à l'obtention des composés quinoniques :



Les groupements quinoniques résultant possèdent, comme les véritables aurines, une couleur dorée éclatante ou, selon les substituants, une couleur vert doré.

Nous présumons que Kostanecki avait dans ces expériences de telles transformations en formes quinoniques, avec couleur jaune, et que pour cela il a dénommé ces composés « chalcones ».

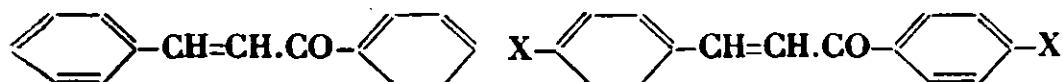
Par la suite, comme dans le cas de la combinaison des systèmes carbo-oxygénés conjugués avec les anneaux furaniques, ainsi que dans celui des combinaisons de ces systèmes avec des anneaux aromatiques, nous avons obtenu dans les acides sulfuriques et chlorhydriques concentrés des groupements quinoniques ou semblables aux quinones observées qui expliquent l'apparition des teintes.

Tous les autres systèmes, même s'approchant des systèmes signalés, mais ne possédant pas de groupe carbonyle, ne donnent aucune teinte dans la série aromatique dans le cas d'une telle combinaison avec une liaison non-saturée et un anneau, ils restent incolores : or, de pareils composés dans la série furanique donnent des nuances jaunâtres ou brun rougeâtre, inhérentes aux produits de résinification et complètement différents des couleurs jaune doré et violet éclatant des chalcones et violones.

PARTIS EXPÉRIMENTALE.

Chalcones.

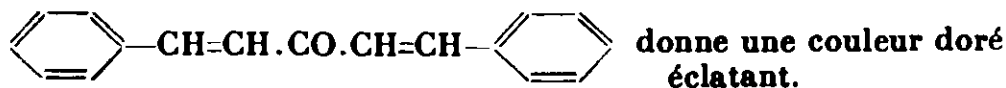
Les chalcones typiques s'obtiennent par la condensation du benzaldéhyde ou de ses dérivés avec l'acétophénone ou ses dérivés :



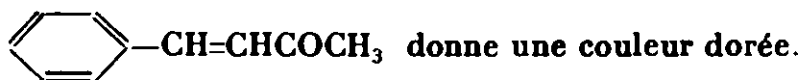
Les cétones non-saturées avec le système carbo-oxygéné conjugué, qui s'obtiennent ainsi, donnent avec l'acide sulfurique à 50-60 0/0 et l'acide chlorhydrique concentré des couleurs doré éclatant ou vert doré :



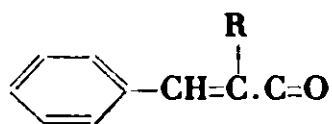
En passant de ces chalcones typiques aux composés dibenzylidéniques compliqués, mais avec les mêmes groupements caractéristiques que chez les chalcones typiques, avec le même système carbo-oxygéné conjugué et la même combinaison avec l'anneau, nous obtenons avec les acides concentrés les mêmes teintes jaune doré :



La simplification de ce système par l'ablation du second groupe benzylidénique ne provoque qu'une légère altération de nuance, mais la couleur reste dans le fond la même :



Cela montre, que pour l'apparition de la couleur il n'est pas nécessaire de deux groupements benzylidéniques, un seul suffit. Par la suite les couleurs chalconiques dépendent du système :



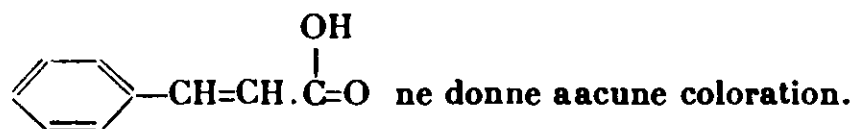
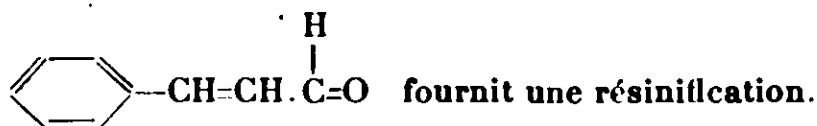
Mais dans ce système R peut être un radical aromatique aussi bien qu'aliphatique.

Or, en remplaçant R par H, c'est-à-dire en passant aux aldéhydes correspondants, dans le cas, par exemple, de l'aldéhyde cinnamo-

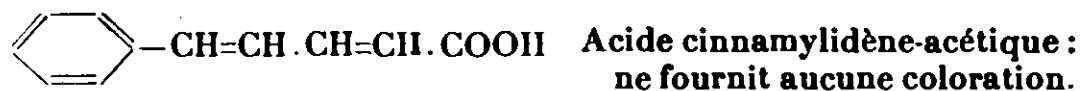
mique, nous n'obtenons plus une couleur typique et stable ; il en résulte une teinte brun jaunâtre, qui disparaît assez vite, et le produit lui-même devient épais et résineux ; il est évident, que dans ce cas il s'effectue des transformations profondes, s'accompagnant de la résinification de la substance.

Donc le remplacement de R par OH, c'est-à-dire le passage aux acides non-saturés, dans le cas, par exemple, de l'acide cinnamomique, ne produit aucune coloration ; sous l'action de l'acide sulfurique à 50-60 0/0 l'acide cinnamomique reste incolore.

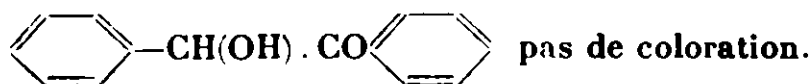
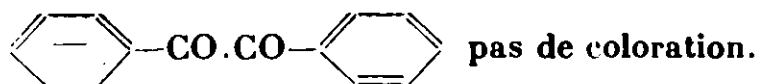
Par la suite, ni le groupement aldéhydique, ni le groupement carboxylique ne peuvent remplacer le groupement cétonique :



De même, le remplacement de l'oxygène du groupe carbonyle dans ces derniers composés par de nouveaux groupes aldéhydiques et carboxyliques donne les mêmes résultats : pour les aldéhydes — absence de toute couleur, résinification, — pour les acides :



Les composés aromatiques avec un groupe céto, mais sans le système indiqué carbo-oxygéné conjugué comme le benzile et la benzolne, ne donnent également avec les acides concentrés aucune coloration :

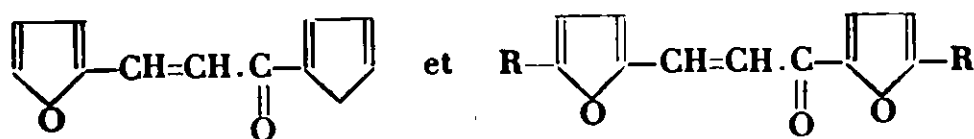


Tous ces faits portent à croire que la partie indispensable du chromophore des chalcones est le système carbo-oxygéné conjugué directement lié avec l'anneau aromatique.

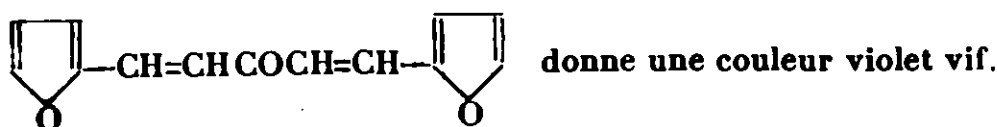
Violones.

Les composés, qui parmi les substances furaniques peuvent correspondre exactement aux chalcones typiques de Kostanecki

avec le système carbo-oxygéné conjugué, caractéristique pour ces derniers, sont les suivants :



Mais les dérivés furfurylidéniques correspondant aux deux anneaux, qui résultent de la condensation du furfurole avec l'acétone, donnent déjà avec l'acide sulfurique à 50-60 0/0 des couleurs caractéristiques violet vif :



Ces composés ainsi que les composés précédents, grâce à leur couleur extrêmement vive méritent d'être notés particulièrement ; c'est pourquoi nous leur avons donné, comme Kostanecki, un nom spécial « violones ».

L'ablation d'un des résidus furfurylidénique n'a aucun autre effet que l'altération de la nuance ; la couleur reste au fond éclatante, mais prend une nuance violet rouge, que nous avons dénommée « couleur cerise » :



En remplaçant le CH_3 du radical par H, c'est-à-dire en passant aux aldéhydes correspondants, dans le cas, par exemple, d'un produit analogue à l'aldéhyde cinnamomique, nous n'obtenons pas, ainsi que pour les composés aromatiques, une couleur fixe et stable ; sous l'action de l'acide sulfurique à 50-60 0/0 et de l'acide chlorhydrique concentré le produit donne une couleur indécise jaune verdâtre, qui devient bientôt foncé. Ces composés se condensent, semble-t-il très facilement et donnent finalement des substances résineuses :



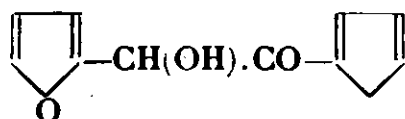
L'acide non-saturé correspondant à cet aldéhyde, à savoir l'acide furfurylidène-acétique ou furyl-acrylique, goudronne aussi sous l'influence de l'acide sulfurique à 50-60 0/0, en donnant les teintes brun jaunâtre, caractéristiques pour des substances résineuses.

Les composés furaniques, se rapprochant des composés précédents, contenant comme les violones un groupement carbonyle tant pour les « violones », que pour « les chalcones », ne donnent

d'abord aucune coloration avec les acides ou seulement une faible nuance verdâtre qui passe bientôt au rouge brun foncé en formant des produits de résinification :

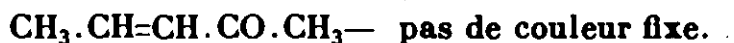


Furyl ; pas de couleur fixe.

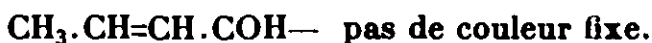


Furoïne ; pas de couleur fixe.

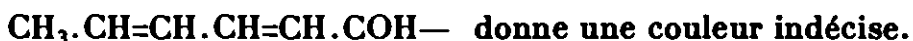
Enfin, lorsqu'on prend parallèlement aux composés indiqués les substances aliphatiques avec le système caractéristique carbo-oxygéné conjugué, mais sans anneau, alors il ne se produit aucune couleur vive ni chalconique, ni violonique. Dans tous les cas analogues avec des acides concentrés on n'obtient que des produits de résinification, donnant des couleurs indécises brun jaunâtre et brun rougeâtre :



Les aldéhydes aliphatiques correspondants donnent des résultats tout à fait semblables :



L'aldéhyde crotonique précité, ainsi que son correspondant l'aldéhyde diénique, encore plus compliqué, donnent avec les acides des couleurs foncées :



La cétone correspondante donne de même seulement une couleur foncée :



Les pareils composés, mais obtenus par condensation d'acroléine avec l'aldéhyde acétique ou la cétone, ne donnent avec les acides concentrés que des teintes brun rougeâtre, caractéristiques des produits résineux :

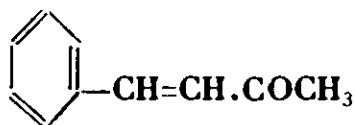


De cette comparaison avec les composés aliphatiques nous concluons que pour la formation des couleurs aurine vives et violet il faut nécessairement une combinaison du système carbo-oxygéné conjugué, dans le premier cas avec les anneaux aromatiques, dans le deuxième — avec les anneaux furaniques.

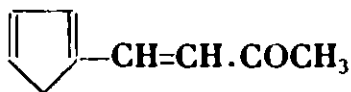
CONCLUSION.

Les composés furaniques condensés avec le système carbo-oxygéné conjugué donnent avec des acides concentrés, de même que les « chalcones » de St. Kostanecki, les couleurs éclatantes fixes.

Tandis que les substances avec l'anneau aromatique donnent dans les conditions sus-dites des couleurs cuivre jaune (« chalconiques »), les composés furaniques, correspondants, donnent dans les mêmes conditions des couleurs violettes ou violet rouge (« violoniques ») :



Composés donnant avec
l'acide des couleurs jaune
éclatant (chalconiques).



Composés donnant avec
l'acide des couleurs violet
rouge (violoniques).

De la comparaison avec différents autres composés aromatiques et furaniques, ainsi qu'avec les composés aliphatiques correspondants il est évident que pour l'apparition des couleurs vives indiquées il faut nécessairement la présence en premier lieu d'un groupement carbo-oxygéné conjugué $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{R})=\text{O}$ lié avec des anneaux aromatiques ou furaniques.

Ces conditions obligatoires nous amènent à la conclusion, que dans le cas des composés aromatiques sous l'action des acides concentrés les systèmes indiqués subissent une transformation en composés quinoniques, dans le cas des composés furaniques — en formes anthocyanidiniques oxoniennes, donnant dans le premier cas des couleurs vert jaunâtre, dans le second cas — des couleurs violettes ou violet rouge éclatant.

N° 4. — Etude sur les complexes.

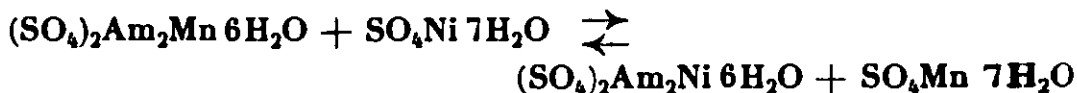
Application de la double décomposition :



(18.8.1938.)

La représentation graphique au moyen du diagramme carré peut être adaptée au cas des réactions chimiques entre molécules salines complexes. Il suffit de choisir convenablement le système de coordonnées. Une étude expérimentale qualitative appliquée à l'action du sulfate de nickel sur le sulfate double de manganèse et d'ammonium a permis : la mise au point d'une technique pratique, et donné la forme approximative du diagramme correspondant.

Nous avons entrepris l'étude de l'équilibre :



dans le but de préciser quelques propriétés des complexes, et nous avons étendu aux doubles décompositions entre complexes salins la représentation graphique du diagramme carré. C'est M. H. Le Chatelier qui l'a utilisée le premier dans ses expériences sur la fusibilité des mélanges de carbonates, puis M. E. Rengade pour l'étude de la réaction du chlorure d'ammonium sur le nitrate de sodium.

Pour adapter à notre cas les résultats généraux de la théorie nous avons dû modifier le système des coordonnées figurant sur les côtés du carré de base. En effet, remarquons que dans la réaction étudiée deux catégories de sels nous intéressent : les sulfates doubles et les sulfates simples. Nous pourrions caractériser les sulfates doubles par SO_4Am_2 , puisque cette molécule se déplace sans subir aucune modification; les sulfates simples se détermineront facilement par la fraction d'ion SO_4 correspondante; pour compléter l'analyse de l'état actuel, et comme vérification, nous pourrions utiliser les quantités d'ion Ni ou Mn.

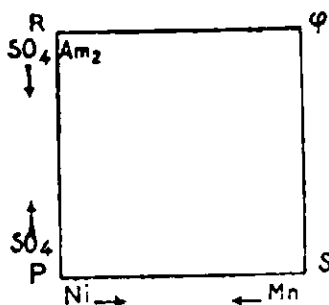


Fig. 1.

Soit P Q R S le carré de référence, nous porterons Ni de P vers S, Mn de S vers P, SO_4Am_2 de R vers P, SO_4 métallique simple de P vers R. La longueur du côté est prise comme unité, elle représente une molécule du mélange. On peut compléter la représentation en portant sur une perpendiculaire au plan carré, le poids d'eau dans lequel est dissoute une molécule du mélange. Cette dernière construction permet d'obtenir les surfaces de saturation.

Le diagramme ainsi obtenu possède les mêmes propriétés que celui utilisé par MM. Le Chatelier et Rengade. Rappelons-les ici. Pour faciliter l'exposé, écrivons l'équation de réaction sous la forme

$$\text{AB} + \text{CD} = \text{AD} + \text{CB}$$

et supposons que l'on ait obtenu la figure ci-contre :

Ce diagramme permet :

- 1° De suivre la marche d'une cristallisation;
- 2° De connaître à un moment quelconque la quantité de sel déposé;
- 3° De montrer, dans certain cas, la redissolution d'un sel au point triple.

Cette dernière considération a amené les auteurs cités ci-dessus à donner aux deux sels qui ne se redissolvent jamais le nom de *couple stable*. On peut montrer par la méthode générale que :

1° *Au point triple il n'y a jamais redissolution d'un sel du couple stable même lorsqu'il apparaît le premier.*

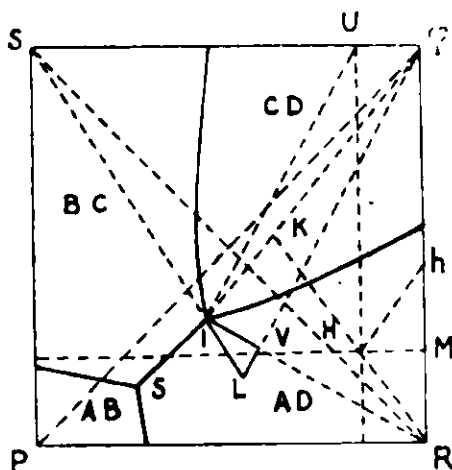


Fig. 2.

En effet supposons que le dépôt se fasse dans l'ordre AD, CD, BC et que le point initial soit en M, déterminons la quantité de sel AD déposée lorsque nous arrivons au point I. Si les deux sels s'étaient déposés séparément (AD, CD) CD aurait décrit la droite QI tandis que le point M aurait pour AD décrit la droite RM. Le point de contact K de ces droites permet d'écrire que la proportion de AD est donnée par le rapport $\frac{KM}{KR}$. On aura la valeur de ce rap-

port en lisant sur le côté RQ la longueur Qh découpée par la parallèle à QI menée par M. La quantité déposée au point sec doit être QH. Il n'y aura pas redissolution puisque Qh est inférieur à QH.

2° *Au point triple il y a redissolution de CD.* — Déterminons la composition du dépôt au point triple après évaporation complète. Supposons que le sel BC se dépose seul, le point figuratif décrit alors la droite SI ce dépôt se produira complètement, c'est-à-dire, jusqu'en un point tel que $\frac{LI}{LS} = \frac{QU}{QS}$. L sera à l'intersection de SI et de la parallèle menée par Q à IU. Le segment VL déterminé par l'intersection de RI et QL donne la proportion de sel CD déposé. On voit que VL est dirigé vers le sommet carré. Il y aura donc redissolution de CD.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.

L'étude expérimentale est particulièrement délicate parce que :

a) Les sels de la série magnésienne syncristallisent très facilement en donnant toute une série de composés intermédiaires dont la composition varie avec la concentration de la solution.

b) La solubilité des sulfates de Ni et de Mn est très grande, ils restent en solution jusqu'à évaporation presque complète, à ce

moment le départ d'eau dû à la cristallisation et à l'évaporation produit un dépôt rapide et mal cristallisé.

Quelques expériences préalables nous ont amené à opérer de la façon suivante :

La liqueur à évaporer est placée dans une boîte de Pétri couverte, jusqu'à l'apparition des premiers cristaux, à ce moment un prélèvement permet d'identifier le dépôt. Nous laissons ensuite les cristaux s'accumuler pendant un certain temps, puis pour pouvoir mieux surveiller l'apparition du second sel, nous filtrons et recueillons dans un pèse-filtre, en ayant soin de laisser un germe du premier cristal pour ne pas modifier la réaction au point de vue de la règle de phases. Cette opération peut être renouvelée à l'approche du point triple. La température d'évaporation reste constante et voisine de 15-16°.

Notons que dans ces conditions il faut environ 3 ou 4 semaines pour obtenir une évaporation complète.

Méthodes utilisées pour identifier les dépôts cristallins.

Nous avons choisi les réactifs suivants :

Pour l'ammonium : le réactif de Nessler.

Pour le nickel : la diméthyl-glyoxime alcoolique.

Pour le manganèse : la benzidine en solution acétique ou la fusion en présence de potasse.

Ces réactifs n'ont été utilisés que pour montrer l'absence des ions Ni ou Mn, la coloration et la forme cristalline suffisant en principe pour reconnaître les différents sels.

Nous avons effectué deux groupes d'expériences :

A. — En partant de $(\text{SO}_4)_2\text{NiAm}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, après évaporation et quelles que soient les proportions de sels employées nous avons toujours obtenu ces deux sels qui constituent ainsi le couple stable.

B. — Nous sommes partis de $(\text{SO}_4)_2\cdot\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas nous avons observé tous les corps entrant en réaction, voici quelques résultats ainsi que les proportions de corps employés.

Solution	Composition	1 ^{er} dépôt	2 ^e dépôt	3 ^e dépôt
a	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 6,26 g. $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,12 g.	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
b	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,3 g. $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,92 g. $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3,7 g.	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
c	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,3 g. $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4,6 g.	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
d	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,0 g. $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4,0 g. $\text{SO}_4\text{Ni}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,0 g.	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Mn}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Des résultats ci-dessus on déduit les conclusions suivantes :

1° Le couple stable est constitué par les sels $(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

2° La surface de saturation correspondant à $(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est grande.

Les deux eutectiques I et J sont donc d'un même côté de la diagonale PQ du carré. La ligne IJ sert de frontière aux deux sels $\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{SO}_4)_2\text{Am}_2\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nous aurons vraisemblablement un diagramme de la forme ci-contre :

En somme dans cette étude nous avons vu qu'il était possible de déplacer une molécule saline par une autre molécule plus complexe. La réaction qui se produit est guidée par la solubilité des corps en présence, et sauf dans des cas exceptionnels, le plus insoluble se forme de préférence aux autres. On peut donc étendre à ce cas les lois de Berthollet.

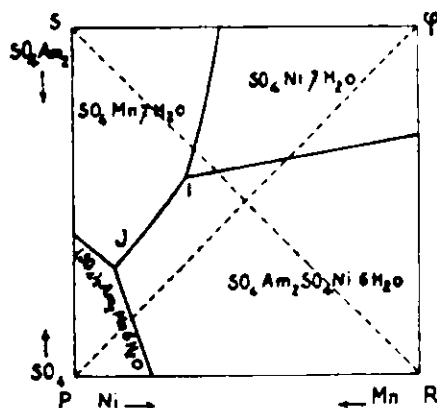


Fig. 3.

BIBLIOGRAPHIE.

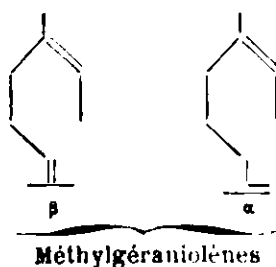
H. LE CHATELIER, *Revue de métallurgie*, mars 1921.

E. RENGADE, *Chimie et Industrie*.

N° 5. — Etude spectrographique et chimique de quelques terpènes aliphatiques. V. Carbures dérivés des alcools aliphatiques; par G. DUPONT, R. DULOU et V. DESREUX.

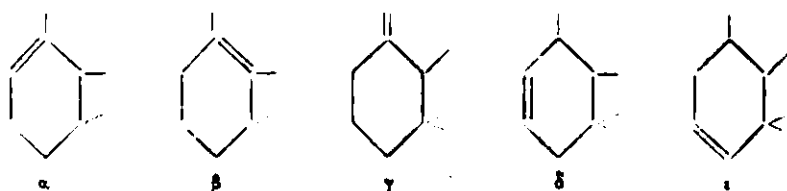
(27.8.1948.)

A. — Carbures aliphatiques.



L'isomère β est obtenu *pur*, soit par réduction du β géraniol ou du β -linalol par le sodammonium (méthode de Chablay) soit par hydrogénéation du myrcène à l'aide de l'alcool et du sodium.

B. — Carbures cycliques :



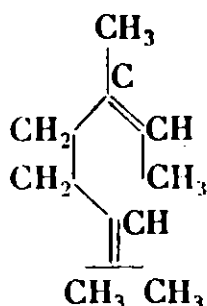
Cyclométhylgéraniolènes

Les auteurs montrent que la cyclisation du β -méthylgéraniolène conduit à l'isomère α tandis que la déshydratation par l'acide oxalique du dihydrogéraniol conduit à un mélange dans lequel domine l'isomère ϵ accompagné de moindres quantités des isomères α et γ .

A. — CARBURES ALIPHATIQUES.

1. Transformation du géraniol et du linalol en méthylgéraniolène.

Chablay (1) a montré que le géraniol et le linalol, traités par le sodammonium, conduisent au même dihydromyrcène. Nous avons repris ce travail. L'étude spectrographique des produits obtenus nous a permis de confirmer les résultats de Chablay et de montrer que l'on obtient ainsi un méthylgéraniolène β pur :



Dans un matras de 250 cm³ contenant 12 g. de sodium dissous dans un large excès d'ammoniac liquide et refroidi par le mélange de neige carbonique et d'acétone, on introduit progressivement (en 30 minutes) 19 g. de géraniol (ou de linalol) dissous dans 46 g. d'alcool absolu. Le géraniol utilisé par nous avait été purifié en passant par la combinaison chlorocalcique et pouvait être considéré comme du β -géraniol pur (2). Après volatilisation de l'ammoniac on traite la masse par l'eau, puis on recueille et rectifie la couche supérieure qui se forme.

Caractéristiques des carbures obtenus :

1° A partir du géraniol : Eb₁₅ : 61-62° ; n_D^{15} = 1,4490 ; d_{15} = 0,7750 ;

2° A partir du linalol : Eb₁₅ : 62-63° ; n_D^{15} = 1,4487 ; d_{15} = 0,7760.

Les spectres de ces produits sont indiqués dans le tableau 1, colonne 1 et 2. Ils sont pratiquement identiques ; le produit tiré du linalol paraît, cependant, moins pur que celui qui provient du géraniol.

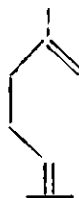
L'absence de raies de fréquence voisine de 1647 confirme l'absence

de corps possédant une double liaison en bout de chaîne et, par suite, à la fois celle du linalolène et de l' α -méthylgéraniolène. La raie 1647 existe au contraire dans le spectre du produit obtenu à partir du géraniol non purifié étudié dans un précédent mémoire (2). Nous avons montré que l'impureté génératrice de la raie 1647 dans cet alcool était du linalol existant partiellement au moins sous la forme α . La persistance de cette raie 1647 après l'action du sodammonium, confirme cette conclusion.

Nous avons vu précédemment que le méthylgéraniolène obtenu comme il vient d'être dit s'identifie avec le dihydromyrcène (3). Nous avons montré d'autre part (4) que l'on obtient des carbures diéniques aliphatiques isomères du méthylgéraniolène par hydrogénation ménagée de l'allo-ocimène. Par contre divers procédés qui sont réputés donner des carbures aliphatiques par déshydratation des alcools correspondants ne nous ont conduit, nous allons le voir, qu'à l'obtention de carbures cycliques.

TABLEAU I.

Méthylgéraniolène



Obtenue par la méthode de Chablay				Dihydromyrcène	
1		2		3	
Appl. au géraniol		Appl. au linalol			
393	f. 1	397	f. 1	271	f. 1
453	f. 3	460-65	B. 2	397	f. 3
587	f. 1			457	f. 6
				590	f. 1
				703	f. 1
738	f. 1			740	n. 3
772	f. 1			780	an. 2
				840	an. 2
				887	f. 1
913	f. 1				
954	f. 1			956	f. 1
988-1016	B. 3	988	f. 3	1002	an. 4
1034-1049	B. 3			1046	f. 4
1070	an. 2	1072	f. 1	1072	n. 4
1112	an. 4	1111	f. 2	1113	n. 4
1156	f. 2			1156	f. 3
1309	f. 2			1211	f. 2
1284	f. 4	1286	f. 3	1284	f. 4
1308	an. 2			1310	f. 1
1331	an. 4	1329	f. 1	1334	an. 4
				1353	f. 2
1383	n. 10	1382	an. 12	1380	n. 15
1431-55	B. 10	1434-60	B. 10	1437-61	B. 15
1874	an. 15	1675	an. 18	1675	n. 20

B. — CARBURES CYCLIQUES DÉRIVÉS DES ALCOOLS OU DES CARBURES ALIPHATIQUES.

I. Cyclisation du dihydromyrcène.

La dihydromyrcène obtenu par hydrogénation du myrcène à l'aide du sodium et de l'alcool (2) a été cyclisé suivant les indications de Semmler (5) par l'action de l'acide acétique (40 g. pour

20 g. de carbure) additionné d'acide sulfurique à 50 0/0 (2,5 cm³), le mélange étant chauffé pendant 2 heures à 40° avec une agitation énergique. Après lavage puis double rectification, le produit distillait à 50° sous 12 mm.; $n_D^{20} = 1,4550$; $d_4^{20} = 0,8250$. Le spectre de ce corps est donné dans le tableau 2, colonne 1. Le dosage des doubles liaisons par le brome (2 atomes, 4 de brome fixé) et la présence d'une bande 1662-1679 au lieu d'une raie nette vers 1675 semble indiquer que la cyclisation n'est pas absolument complète. Rappelons d'ailleurs que la dihydromyrcène de départ contenait une proportion notable de diméthyl-2.6-octadiène-2.6 (10) dont la présence peut expliquer les écarts observés.

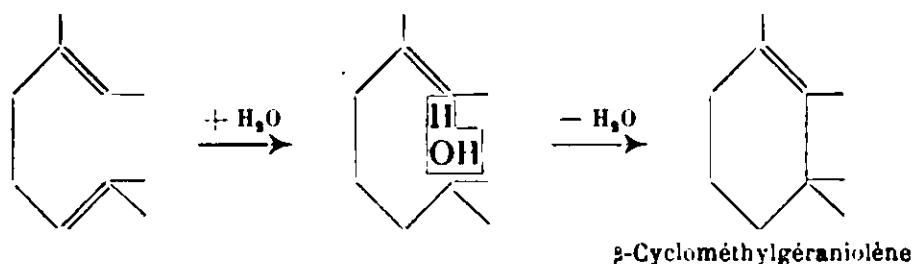
II. Cyclisation du méthylgéraniolène.

Le méthylgéraniolène obtenu comme il a été dit ci-dessus à partir soit du géraniol, soit du linalol par la méthode de Chablay, a été cyclisé de la même façon que le dihydromyrcène. Les caractéristiques des 2 produits obtenus sont très voisines de celles du cyclodihydromyrcène. Les spectres des trois carbures (v. tableau 2, colonne 1 et 2) à part l'élargissement signalé de la raie 1675 pour

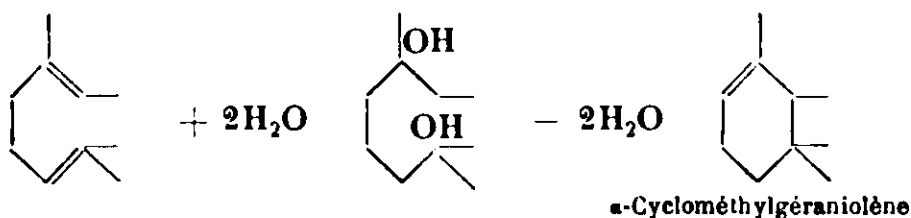
TABLEAU II.

Cyclométhylgéraniolènes				Hydrogénation partielle par le Pt de l' α -pyronène 3	Déshydratation du dihydrolinalol 4		Produit d'hydro- génation complète du cyclométhyl- géraniolène 5		
Du dihydro- myrcène 1		Du géraniolène et du linalolène 2							
312	f. 1	312	f. 1	410 438	B. 2	403,5 432,5 463	f. 2 an. 3 an. 2	409	an. 2
								490	an. 2
								526	an. 4
570	n. 3	569	n. 3	567-80	B. 3	568	n. 5	548	an. 5
598	n. 4	598	n. 4	599	f. 1	581	n. 1	577	n. 3
						596	n. 8		
632	n. 5	633	n. 5	630	n. 6	632	n. 12		
692	f. 2	694	f. 2	696	n. 1	685	an. 1	697	n. 8
				720	f. 4	706	an. 2	711	n. 3
						716	an. 3		
787	f. 1	786	f. 1			783	f. 2		
						805	f. 1		
						820	f. 2	820	f. 2
880	f. 1	882	f. 1	890	f. 2	888	an. 2	847	f. 2
926-42	B. 1	927-46	B. 2	928-41	B. 6	929	an. 8	933	f. 5
						938	an. 8		
						962	an. 3	956	n. 3
997	f. 1	997	f. 2	998	an. 5	986-1002	B. 2	980	f. 3
				1083	f. 4	1088	an. 2	1058	f. 4
								1086	an. 4
1129	f. 2	1130	f. 3	1130	f. 4	1131	an. 4		
		1176	f. 2			1179	an. 2	1182-94	B. 3
1206	an. 3	1205	f. 1			1207	f. 5	1217-26	B. 2
1270	an. 3	1271	an. 2	1263	f. 2	1270	an. 4	1242	an. 4
1295	f. 1	1295	f. 1	1295	f. 1	1291	an. 2	1295	an. 2
1320	f. 2	1318	f. 2	1320	f. 2	1318	an. 1	1321	f. 2
1347	an. 5	1347	an. 3	1347	f. 4	1347	f. 4	1343-58	B. 3
1380	an. 5	1379	n. 10	1376	an. 6	1375-83	f. 4		
1429-60	B. 12	1429-63	B. 10	1430-67	B. 12	1428-70	B. 12	1439-69	B. 10
				1662	f. 10	1663	an. 12		
1662-79	B. 15	1673	f. 15	1674	B. 16	1673	f. 4		
Carbure 1				Carbure 2				Tétraméthyl- 2.3.3-cyclohexane	

le premier, s'identifient parfaitement et cette identification est meilleure que celle des corps de départ. La raie 1674 correspond à une double liaison secondaire-tertiaire ou tertiaire-tertiaire qui, d'ailleurs, ne s'hydrogène que très difficilement; il paraît logique d'admettre comme mécanisme de cette cyclisation la suite des réactions :



Semmler formulait autrement cette réaction :

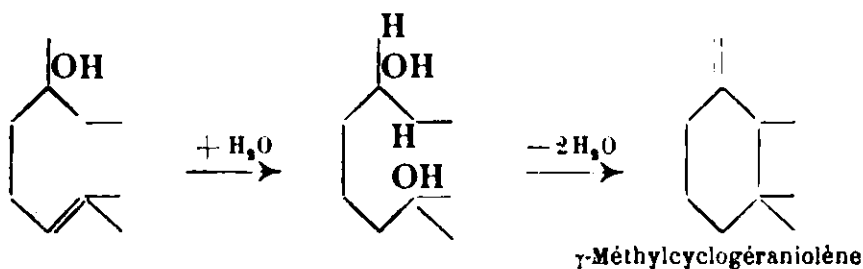


mais cette suite ne peut être admise car la cyclisation du dihydro-linalol devrait conduire, dans les mêmes conditions, au même carbure cyclique, ce qui n'est pas le cas nous le verrons plus loin.

Il est par contre possible que, par suite de l'action de l'acide sur la double liaison, le produit obtenu ne corresponde pas à la forme β mais à la forme α ou à un mélange des deux variétés, comme l'admettent Auwers et Moosbrugger (6) mais l'identité du spectre du produit d'hydrogénation de ce carbure avec celui dont nous indiquerons plus loin la préparation synthétique, ne permet pas d'admettre avec ces savants la présence d'isomères à substituants éthyliques. Nous reviendrons plus loin sur la position des doubles liaisons dans la molécule.

III. Méthylcyclogéraniolène d'Escourrou.

Cet auteur (7) a indiqué que le dihydro-linalol de synthèse (2) donne un carbure cyclique sous l'action déshydratante de l'acide oxalique anhydre par un mécanisme qu'il formule :



La formule de ce produit résulte, pour Escourrou, du haut rendement en aldéhyde formique que donne le produit par ozonolyse.

Nous avons repris ce travail :

Nous avons chauffé le diméthylcéténol avec son poids d'acide oxalique anhydre pendant 3 heures à 140°. Le rendement en carbure cyclisé a été de 68 0/0, les caractéristiques étant les suivantes :

$$\text{Eb}_{15} : 61.62^{\circ} ; n_D^{15} = 1.4630 ; d_{15} = 0.8320.$$

Ces constantes identifient bien le carbure obtenu avec celui d'Escourrou et le distinguent du cyclodihydromyrcène décrit ci-dessus.

Le spectre Raman est donné dans le tableau 2, colonne 4 ; il diffère lui aussi nettement des précédents ; il se distingue par une série de raies fortes et particulièrement par une raie de double liaison dominante à 1663 (an. 12) accompagnée d'une plus faible à 1674. Dans les corps cycliques on ne peut plus comme dans les composés aliphatiques attribuer des valeurs déterminées aux fréquences des doubles liaisons car celles-ci sont fortement affectées par les tensions qui existent dans le cycle. Cependant il semble que ni la raie 1663 (an. 12), ni la raie 1674 ne puissent être attribuées à la double liaison méthylénique du γ -méthylcyclogéraniolène car dans le nopinène, la fréquence d'une double liaison semblablement située est de 1642 (fréquence normale également dans une chaîne ouverte).

D'ailleurs le dosage, par l'ozone, des groupes méthyléniques (méthode de Dœuvre) conduit à un pourcentage de 21 0/0 seulement de cette forme. Ce résultat est confirmé par l'hydrogénation catalytique à l'aide du nickel de Raney qui ne permet de fixer que 22 0/0 de la quantité calculée d'hydrogène, 78 0/0 environ du carbure résiste donc à l'hydrogénation par le nickel et ce que nous savons sur la façon d'agir de ce catalyseur nous porte à penser que ces 78 0/0 ne possèdent pas la double liaison méthylénique mais une double liaison intérieure au noyau. Le spectre de ce produit semi-hydrogéné possède encore les raies 1663 et 1674 qui appartiennent donc bien aux constituants difficilement hydrogénables et non au γ -méthylgéraniolène. La proportion de ce carbure dans le mélange paraît trop faible pour que la raie caractéristique (probablement vers 1640) paraisse sur le cliché.

Le carbure d'Escourrou contient donc au moins trois constituants. L'identité du squelette de ces constituants et de celui des carbures obtenu par cyclisation du méthylgéraniolène, résulte de l'étude des produits d'hydrogénation complète. Celle-ci est assez laborieuse et n'a été obtenue totale que sous pression avec le platine d'Adams. Les caractéristiques du produit obtenu sont voisines des suivantes :

$$\text{Eb}_{15} : 62.63^{\circ} ; n_D^{21.5} = 1.442 ; d_{15}^{21} = 0.8123.$$

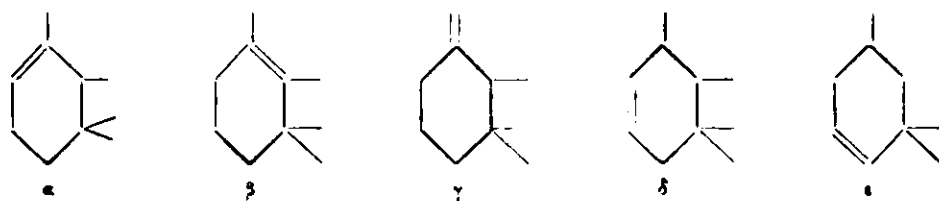
Les spectres Raman de ces hydrures sont très nets et parfaitement identiques ; ce spectre commun est indiqué dans le tableau II, colonne 5. Rappelons que ce même hydrure est obtenu par hydrogénation complète des deux pyronènes (8).

Formule des divers méthylgéraniolènes.

Les raies de double liaison caractéristiques de ces divers carbures sont en résumé caractérisées par les fréquences suivantes :

Origine	Raies de double liaison
Dihydromyrcène	{ 1673
Méthylgéraniolène ou linalolène..	
Dihydrolinalol	{ 1663 an. 12 1673 f. 4

Les formules suivantes peuvent être attribuées à ces carbures :

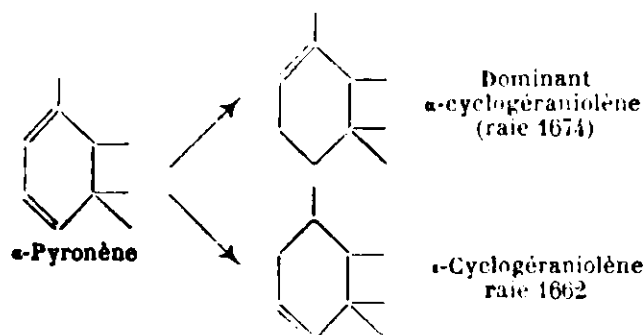


Nous savons déjà que γ peut exister dans le mélange 2 mais qu'aucune des deux raies 1663 et 1673 ne peut être attribuée à ce carbure γ .

L'ozonolyse nous a donné, avec les deux corps, une fraction neutre de laquelle nous avons pu préparer une même semicarbazone fondant vers 181° et qui, à l'analyse, se présente comme une disemicarbazone (souillée d'un peu de mono-) qui peut correspondre aussi bien au produit d'ozonolyse de carbures α , β , δ ou ϵ . D'autre part le rendement en disemicarbazone est trop faible dans les deux cas (meilleur rendement avec le dernier) pour permettre de tirer une conclusion.

Nous allons tirer des précisions meilleures en comparant ces produits avec ceux fournis par l'hydrogénation des pyronènes (8). L'hydrogénation partielle (fixation de H_2) du pyronène α en présence de platine d'Adams, fournit un carbure dont le spectre est donné dans le tableau 2, colonne 3. Ce spectre se montre être la superposition à peu près exacte de ceux des cyclogéraniolènes donnés dans les colonnes 1, 2 et 4 du même tableau.

Or l'hydrogénation des doubles liaisons conjuguées par le platine se faisant surtout en 1 2, nous devons nous attendre à avoir les deux carbures suivants :



On peut ici attribuer sans hésitation la fréquence 1675 à la dou-

ble liaison tertiaire du carbure α à la fréquence 1660 à la double liaison secondaire (cis) du carbure ϵ .

Il résulte donc de ces identifications que le constituant dominant du carbure d'Escourrou doit être l' ϵ -cyclogéraniolène.

Quant au constituant dominant du carbure I, il est vraisemblablement l' α -cyclogéraniolène peut-être mélangé de β (raie de double liaison vraisemblablement confondue). On peut indiquer approximativement la composition suivante :

Carbure 1....	α -Cyclogéraniolène (+ β ?)			
Carbure 2....	{	α -Cyclogéraniolène...	30	0/0
		ϵ - — — ...	50	0/0
		γ - — — ...	20	0/0

IV. Autres produits de déshydratation du dihydrolinalol.

Escourrou (*loc. cit.*) indique qu'il a obtenu, à partir du dihydrogéraniol, des diènes et non des dérivés cycliques, en déshydratant cet alcool par l'acide métaphosphorique (il considère le diène obtenu dans ce cas comme pur) ou par l'acide oxalique en solution aqueuse (mélange de diène et de cyclo). Nous avons repris cette étude et avons trouvé que les produits obtenus étaient en réalité dans les deux cas un mélange de diènes et de dérivés cycliques.

a) Déshydratation du dihydrolinalol de synthèse par l'acide métaphosphorique.

50 g. d'alcool ont été chauffés avec 100 g. de PO_3H pulvérisé pendant 4 heures à 140° puis distillés sous vide. La partie principale du distillat (rendement 700/0) bout à $60-62^\circ$ sous 20 mm.; $n_D^{20} = 1,4530$; $d_4^{20} = 0,7640$. Le produit ne fixe que 3,25 atomes de brome, ce qui montre à la fois son hétérogénéité et la présence abondante de diènes. Son spectre Raman est indiqué dans la colonne 1 du tableau III; on retrouve dans ce spectre (marquées α) les principales raies de l' α -cyclométhylgéraniolène. Le produit obtenu paraît donc être un mélange de carbures cycliques et d'un diène (ou de plusieurs) nettement différent du méthylgéraniolène (raies 998 n. 4, 1380 n. 8 et 1645 f. 6 entre autres). Cette raie 1645 correspond à une double liaison terminale et pourrait s'expliquer par la présence de diméthyl-2.6-octadiène-2.6 (10) que nous avons autre part obtenu en mélange dans l'hydrogénation ménagée du myrcène.

b) Déshydratation du linalol par l'acide oxalique hydraté.

Nous sommes partis pour cette réaction d'un dihydrolinalol obtenu par hydrogénation ménagée du linalol à l'aide de platine d'Adams (9). Cet alcool a été chauffé à l'ébullition pendant 4 heures avec de l'acide oxalique hydraté. Le spectre du corps obtenu est donné dans le tableau 3, colonne 2; il est très voisin de celui du carbure obtenu par déshydratation à l'aide d'acide métaphospho-

rique. Comme lui ce carbure est un mélange assez complexe de carbures cycliques et de carbures diéniques.

TABLEAU III.

Déshydratation du dihydrolinalol						Fixation de H ₂ sur le carbure 2	
Par PO ₃ H			Par l'acide oxalique hydraté				
1			2			3	
			309-332	B. 1		303-320	B. 1
			373	f. 1			
			403	f. 1		403	f. 1
487	f. 1					465	f. 2
508	f. 1						
573	f. 1	α	573	f. 3	α + α	575	f. 1 α
600	an. 3	α	599	f. 4	α + α	599	f. 5 α
631	an. 4	α	633	f. 4	α + α	636	f. 4 α
						697	an. 3 α
725	f. 1		718	f. 1	α	728	f. 1
						761	f. 1
785	f. 1	α	786	f. 1	α	788	f. 1 α
			844	f. 1	α	854	f. 1
890	f. 2		886	f. 2		885	f. 1
938	f. 2		931	f. 4		935	f. 1
						961	f. 1
998	n. 4		999	f. 3		981	f. 1
						1000	f. 1 α
						1032	f. 1
1070	an. 1				α + α	1084	f. 1
1169	f. 2						
1209	f. 2	α	1210	f. 3		1208	f. 1 α
						1297	f. 1 α
1350	an. 4	α	1346	f. 2		1342	f. 1
1380	n. 8	α	1381	f. 3		1383	f. 1 α
1430-60	B. 10		1430-63	B. 7		1431-64	B. 6
1645	f. 6				α		
1675	f. 15	α	1660-79	B. 6	α + α	1661	f. 1
						1677	f. 20

α = α (+ β) cyclométhylgéraniolène.

α = α cyclométhylgéraniolène.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHABLAY, *Ann. Chim.*, 1927, t. 8, 193.
- (2) G. DUPONT, V. DESREUX et R. DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2016.
- (3) G. DUPONT et V. DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 422.
- (4) G. DUPONT et V. DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 427.
- (5) SEMMLER, *Ber.*, 1901, 34, 3162.
- (6) AUWERS et MOOSBRUGGER, *Ann.*, 1912, 387, 189.
- (7) ESCOURBOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1461.
- (8) DUPONT et R. DULOU, *C. R.*, 1935, 201, 219.

N° 6. — Préparation des deutériures alcalins et comparaison de leurs pressions de dissociation avec celles des hydrures correspondants; par Louis HACKSPILL et André BOROCCHO.

(2.9.1938.)

Les hydrures alcalins, déjà connus, HCs, HRb, HK, HNa, ont été préparés à l'état de grande pureté. Les deutériures ont pu l'être également, à l'aide d'un dispositif analogue; ils ont pour formule DCs, DRb, DK, et DNa. Les pressions de dissociation de ces derniers

comparées, par une méthode différentielle, jusqu'aux environs de 320° à celles des hydrures correspondants se sont révélées de beaucoup supérieures, parfois doubles.

Les chaleurs de formation ont été calculées.

HISTORIQUE.

Henri Moissan (1) a préparé en 1902 les hydrures alcalins à l'état de pureté et établi leurs formules : HNa , HK , HRb , HCs .

Les grandes analogies qui existent entre le deutérium et l'hydrogène rendaient presque certaine l'existence de deutériures alcalins de formules identiques. Il fallait néanmoins vérifier cette hypothèse et rechercher les divergences de propriétés beaucoup plus intéressantes que les similitudes.

Les expériences faites à ce sujet sont décrites dans le présent mémoire.

Nous avons préparé au moyen de deux appareils différents pour éviter toute souillure réciproque les hydrures assez bien connus déjà, et les deutériures alcalins, qui n'avaient pas été préparés jusqu'ici.

Le deutérium est un corps trop précieux pour que l'on puisse songer à utiliser le dispositif décrit par Moissan, et consistant à faire passer un courant d'hydrogène pur et très sec sur le métal chauffé, sans se préoccuper de la récupération du gaz non combiné. Nous avons donc réalisé un appareil à circulation de gaz en circuit fermé.

Les matières premières utilisées sont : 1) Les métaux alcalins préparés selon la méthode décrite dès 1905 par l'un de nous (2), c'est-à-dire par action du calcium métallique sur le chlorure de métal aux environs de 725-750°. Le métal obtenu est alors purifié par redistillation dans le vide.

2) Le deutérium dont la matière première est l'eau lourde, D_2O . Celle que nous avons utilisée était de densité $D_4^{20} = 1,10496$, ce qui correspond à un titre de 99,6 0/0 en D_2O . Elle provenait de la Société Norvégienne de l'Azote. Après divers essais de préparation effectués avec de l'eau ordinaire, notamment l'action de l'eau sur le magnésium, nous avons adopté finalement l'action du fer au rouge sur la vapeur d'eau. Ce procédé nous a donné entière satisfaction.

Le dispositif est le suivant (*fig. 1*) : A l'intérieur d'un four électrique F, se trouve un tube de quartz rempli de tournure de fer. Celui-ci par deux rodages est relié d'une part à un petit ballon B_1 de quelques centimètres cubes de capacité, d'autre part au reste de l'appareil construit d'une seule pièce en verre de faible coefficient de dilatation. Un deuxième petit ballon, identique au premier, interchangeable avec lui, est plongé dans un vase Dewar contenant de l'air liquide. Une cloche reposant sur le mercure (détaillée

(1) HENRI MOISSAN, *C. R.*, 1902, 134, 71; 1902, 134, 18, et 1902, 135, 647; 1903, 136, 587 et 1177; 1903, 136, 587.

(2) L. HACKSPILL, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1911, 2, 446.

en C), deux tubes à grande surface remplis d'anhydride phosphorique et un manomètre à mercure M complètent l'appareil.

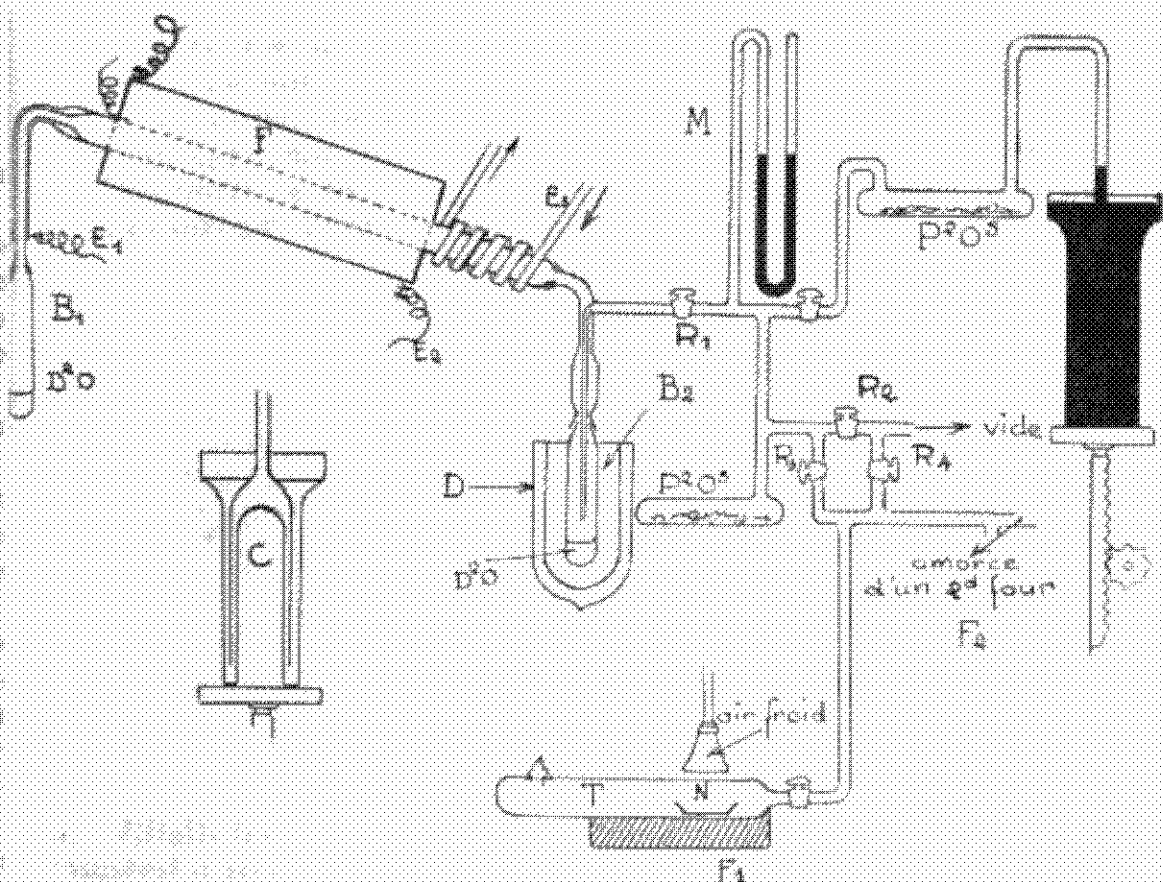


Fig. 1.

Après s'être assuré de la parfaite étanchéité du tout, on introduit la quantité voulue d'eau lourde dans le ballon B_1 , que l'on refroidit dans l'air liquide pendant que l'on fait un vide de l'ordre de 0,001 mm. mercure. Celui-ci obtenu, on porte le four F aux environs de 500° , et vaporise l'eau lourde. Par passage de celle-ci sur le fer il y a mise en liberté de deutérium que l'on emmagasine au fur et à mesure de sa production dans la cloche C :



L'eau lourde qui n'a pas réagi est récupérée par condensation dans le ballon B_2 plongé dans l'air liquide: le deutérium y subit un premier séchage. Par un séjour prolongé dans l'appareil, il est totalement séché au moyen de deux tubes à anhydride phosphorique.

Le rendement de cette opération est très satisfaisant. Ainsi avec 1 cm³ d'eau lourde, quantité que nous avons généralement employée, la durée de la vaporisation étant d'un quart d'heure environ, nous avons obtenu 925 à 950 cm³ de deutérium, mesurés à la température ordinaire.

Préparation des deutériures. — Ayant ainsi des métaux purs, du

deutérium pur et très sec, nous avons préparé les deutériures alcalins par action directe du gaz sur le métal chauffé (3).

Le gaz contenu dans la cloche à mercure C, arrive par une tuyauterie et un jeu de robinets au contact du métal qui se trouve placé dans une nacelle de nickel N à l'intérieur d'un tube en verre T. Le dispositif que nous avons utilisé pour remplir les nacelles est le suivant. Le métal redistillé contenu dans une ampoule, est introduit au fond d'un tube en verre qui lui-même se trouve placé à l'intérieur d'un four électrique F (*fig. 2*). On scelle au chalumeau

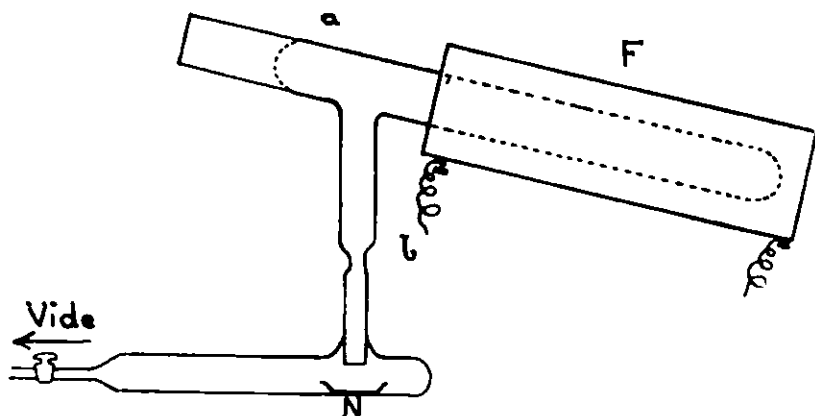


Fig. 2.

en *a*, fait un bon vide, et chauffe lentement F. Le métal distille en *a* et tombe dans la nacelle N. Un dispositif avec soudure intérieure est nécessaire pour l'empêcher de se répandre sur les parois du tube en dehors de la nacelle. Le remplissage terminé, on scelle au chalumeau en *b*, et déplace la nacelle vers l'autre extrémité du tube que l'on peut alors souder au restant de l'appareil. Pour gagner du temps nous avons toujours relié plusieurs tubes tels que T à l'appareil (*fig. 1*).

On fait enfin arriver le deutérium au contact du métal. A froid avec un gaz très bien séché, exempt d'oxygène, la surface du métal reste inaltérée; il ne se passe rien même si l'on attend quelques heures. En chauffant au moyen d'un four électrique F₁, de forme spécialement étudiée, la partie inférieure du tube T seulement, le métal blanchit lentement. Vers 350° pour le sodium par exemple, des aiguilles poussent sur le métal. En refroidissant par un jet d'air comprimé, la partie supérieure du tube T, on voit de belles aiguilles incolores de longueur variable, 0,5 à 5 millimètres, se déposer sur la paroi refroidie. C'est du deutériure de sodium cristallisé. Ce sublimé de deutériure demande pour se former dans les conditions où nous opérons, 5 à 6 jours de chauffage continu, les parties inférieures des tubes étant portées à des températures de :

310° pour DCs : 340° pour DK
320° pour DRb : 350° pour DN_a

(3) L. HACKSPILL et André BOROCCHO, *C. R.*, 1937, 204, 1475.

Il semble que l'on puisse aller beaucoup plus vite en élevant davantage la température mais dans ce cas le métal attaquerait le verre, et surtout distillerait en même temps que le deutériure formé. Celui-ci est alors souillé par le métal qui vient se déposer d'une manière curieuse en fines gouttelettes au sommet des aiguilles, comme nous l'avons vu nettement sur des photographies faites avec des grossissements variant de 10 à 30 diamètres. La pression favorise la réaction, mais avec l'appareil qui vient d'être décrit on ne peut guère dépasser la pression atmosphérique de plus de 5 à 6 centimètres de mercure.

Dans ces conditions, tout le métal ne réagit pas. Il se forme à sa surface une couche blanche, peu volatile et peu poreuse, de sorte qu'après un certain temps, à moins de renouveler la surface la réaction se ralentit considérablement, la formation des aiguilles de deutériure pouvant même s'arrêter complètement.

Pour toutes les mesures devant se faire à partir des corps purs ainsi préparés, il faut éliminer l'excès de métal se trouvant encore dans les tubes T. A cet effet, la nacelle contenant le métal n'ayant pas réagi (*fig. 3*), est renvoyé dans le fond du tube T, dans la

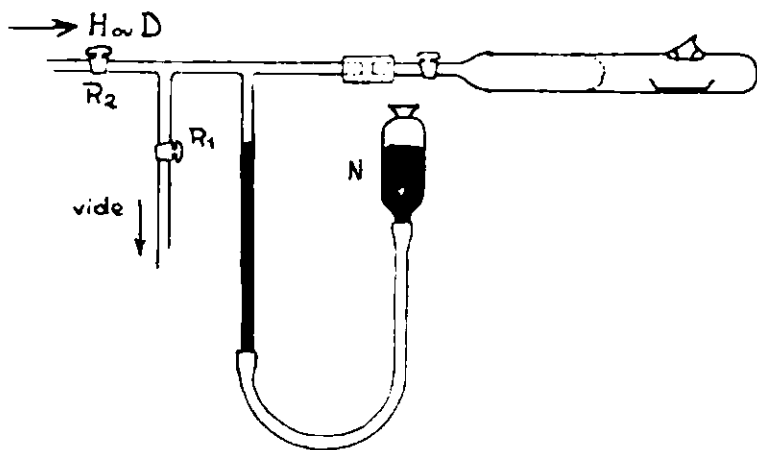


Fig. 3.

partie opposée à celle où s'est formé le deutériure. On coupe ensuite et scelle au chalumeau le tube en son milieu. La difficulté de cette opération provient de l'obligation de maintenir l'atmosphère de deutérium en évitant toute dépression ou surpression. On y parvient en mettant le tube en communication avec un réservoir contenant du deutérium bien sec, et faisant équilibrer la pression au moyen du réservoir N, pendant que l'on scelle le tube T au chalumeau. La partie de celui-ci adjacente au robinet contient de cette manière du deutériure cristallisé exempt de toute trace de métal. Cette méthode de séparation est très délicate.

Détermination de la formule. — Le produit obtenu peut être analysé en le décomposant par la chaleur dans le vide, mesurant le volume du gaz ainsi libéré, et en dosant le métal à l'état de base. Les résultats, comme il fallait s'y attendre, ont donné pour le métal des nombres légèrement supérieurs à ceux exigés par la

formule DM. Cet excès toujours inférieur à 2 0/0, semble pouvoir être attribué à une absorption du métal par les cristaux, qui n'est pas visible, même au microscope.

En résumé, les deutériures alcalins peuvent être obtenus par synthèse dans les mêmes conditions que les hydrures, leurs formules sont analogues, leur aspect est identique.

Hydrures alcalins. — Nous avons adopté un dispositif identique pour préparer les hydrures. C'est la première fois, à notre connaissance, que ces composés ont été obtenus à partir du métal distillé dans le vide, et ayant été complètement préservés du contact de l'air, d'un gaz ou d'un liquide quelconque. L'un de nous avait en 1912 préparé l'hydrure de rubidium dans ces conditions, mais n'avait rien publié à ce sujet.

C'est sans doute à ces conditions exceptionnelles de pureté qu'il faut attribuer l'extrême lenteur de la formation des hydrures et des deutériures, alors que Moissan opérant sur des métaux pouvant contenir des impuretés, en particulier une trace d'huile, observait une vitesse de réaction beaucoup plus grande. Nous avons vérifié ce fait en opérant sur des métaux dans lesquels nous avons laissé subsister intentionnellement des traces de calcium.

Ayant préparé les hydrures et les deutériures de sodium, de potassium, de rubidium et de césium, nous avons pu faire une étude comparée de leurs tensions de dissociation.

Tensions de dissociation. — La mesure des tensions de dissociation des hydrures alcalins dans le cas du sodium et du potassium ont été entreprises par plusieurs auteurs. Ceux-ci en ont donné des valeurs souvent discordantes. Cependant les résultats de Keyes (4) et ceux d'Ephraïm et Michel (5) sont assez voisins tout au moins pour les températures n'excédant pas 350°.

Il semble que la décomposition thermique des hydrures alcalins doive donner naissance à un système monovariant comme c'est le cas pour l'hydrure de calcium (6), mais de même que pour ce dernier le phénomène est rapidement compliqué par la vaporisation du métal et sa condensation sur les parois relativement froides où la température est cependant suffisante pour permettre une recombinaison lente.

Il paraît difficile d'appliquer au cas présent le procédé de la paroi semi-perméable (6). Jusqu'à 350° cela n'est du reste pas indispensable.

En mesurant les tensions de dissociation notre but était beaucoup moins d'avoir des valeurs absolues pour les tensions des deutériures que de les comparer à celles des hydrures.

La méthode que nous avons employée pour ces mesures est une méthode différentielle. L'appareil représenté schématiquement (*fig. 4*), est vu de face. Il se compose d'un bloc en aluminium chauffé électriquement et soigneusement calorifugé. Ce bloc C muni d'un régulateur de température R sensible au demi degré est

(4) KEYES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 779.

(5) EPHRAÏM et MICHEL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 762.

(6) REMY-GENNET, *Ann. Chim.*, 10^e sér., 1933, XIX, 306.

perforé dans sa longueur de 2 trous, T_1 et T_2 . Dans ceux-ci on loge les tubes contenant respectivement l'hydrure et le deutériure, pour les relier ensemble à un tube en U manométrique Md. Lorsqu'on

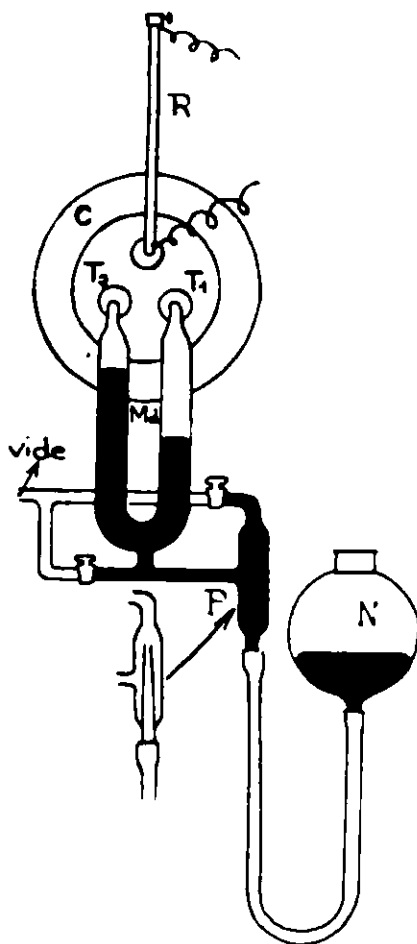


Fig. 4.

fait le vide, le mercure monte au même niveau dans les 2 branches et donne le zéro. En chauffant lentement le four, les niveaux baissent différemment dans les 2 branches du manomètre. Des mesures faites au cathétomètre, l'équilibre ayant été atteint, nous ont donné pour chaque température, des nombres correspondant aux différences de tension entre le deutériure et l'hydrure. Dans le cas des hydrures et deutériures de sodium et de potassium (7) les tensions de dissociation des deutériures sont plus grandes que celles des hydrures. Ces différences d'abord minimales augmentent rapidement avec la température.

Voici les valeurs de 10 en 10° à partir des différences de tensions lues (8).

(7) André Bonocco, *C. R.*, 1937, 205, 983.

(8) Pour DNa, les valeurs figurant ici sont légèrement plus fortes que celles données dans la note au *C. R.* (5). Des expériences répétées nous ont montré que l'équilibre, difficile à atteindre, ne l'était pas dans nos premiers essais.

Températ. DK-HK (IV) DNa-HNa (III)

260	0,1	0,1
270	1,0	0,5
280	2,1	1,9
290	3,9	3,3
300	6,5	4,1

Températ. DK-HK (IV) DNa-HNa (III)

310	10,6	8,5
320	15,8	15
330	24,4	25,6
340	35,1	40,5
350	48,4	64

Les valeurs correspondant aux différentes déterminations expérimentales sont réunies sous forme de courbes dans la fig. 5.

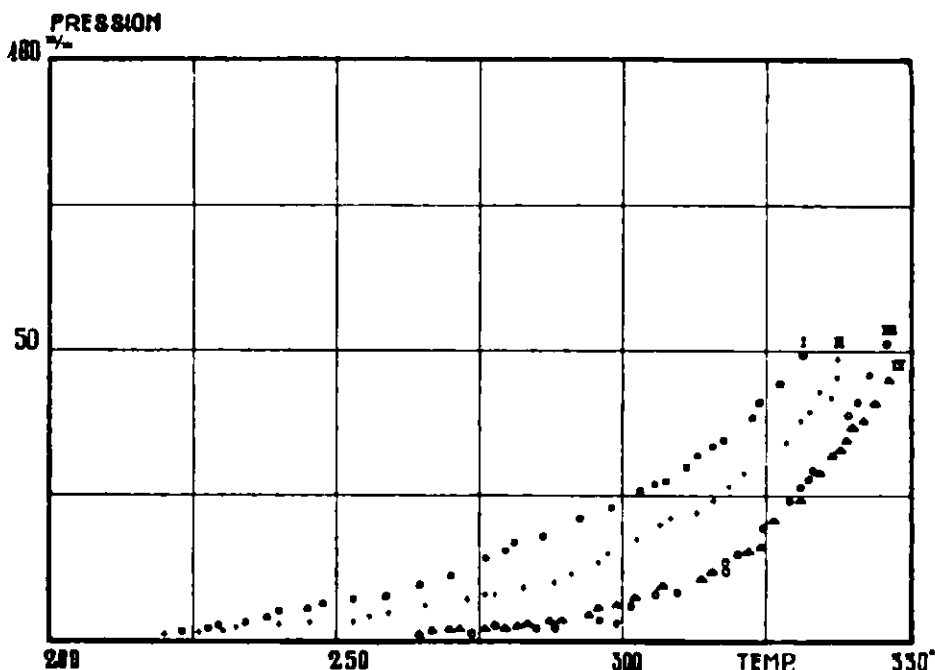


Fig. 5.

Nous reportant aux résultats de Keyes (4) pour les tensions des hydrures, nous en déduisons les courbes des tensions des deutériures :

Tempé- ratures	Tensions		Tempé- ratures	Tensions	
	DK	DNa		DK	DNa
260	1,2	1,1	310	21,8	20,9
270	3,1	2,2	320	33,1	33,8
280	5,3	3,7	330	50,9	52,9
290	8,7	8	340	74,7	82,4
300	13,8	12,0	350	107,2	125,5

Elles sont représentées graphiquement fig. 6. On voit que les tensions des deutériures sont pour une température donnée entre 250° et 350° environ le double de celle des hydrures. A partir de 350° les tensions dans les deux branches du tube en U augmentent lentement il est vrai, mais durant plusieurs jours, jusqu'à la décomposition totale de l'hydrure et du deutériure, sans jamais atteindre l'équilibre. A partir de cette température le phénomène est compliqué par la distillation des métaux et par la recombinaison du gaz et du métal libéré.

Au moment où nous terminions nos mesures Edith Ford Sollers et J. L. Crenshaw déterminaient par une méthode analogue à celle

employée par Keyes, successivement les tensions de DK (9) et DNa (10). Ils arrivaient aux erreurs d'expériences près, aux mêmes résultats que nous. Leurs travaux ont confirmé nos résultats pour

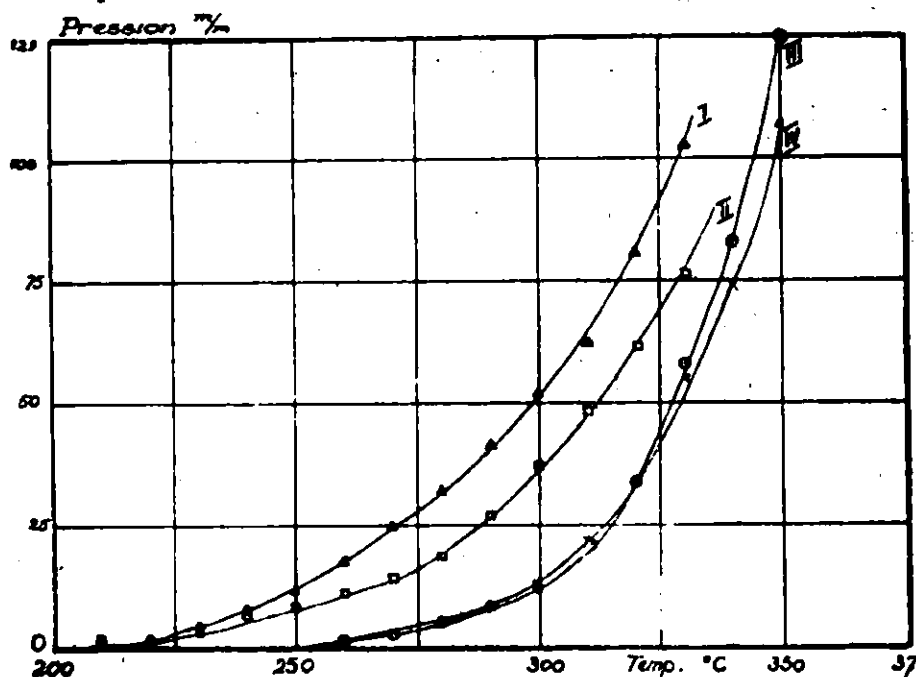


Fig. 6.

les tensions de DNa, alors que les nôtres ont confirmé les leurs dans le cas des tensions de DK. Le fait que comme nous ils n'ont pu dépasser les températures de 345-350°, confirme l'opinion précédemment exprimée par l'un de nous (7).

Nous avons effectué les mêmes mesures pour les hydrures et deutériures de césium et de rubidium. La méthode et l'appareillage étaient les mêmes que ceux déjà décrits. Cependant, les opérations ont été rendues plus délicates, par suite des tensions plus fortes que dans le cas du sodium et du potassium, et aussi de leur plus grande facilité de recombinaison avec le gaz libéré (11).

Dans un domaine de températures moins élevées, il a été possible de montrer que les tensions des deutériures de rubidium et de césium sont plus grandes que celles des hydrures correspondants. Pour déduire de ces différences les tensions absolues des deutériures, nous avons été amenés à déterminer au préalable les tensions des hydrures dont on ne connaissait que quelques rares valeurs obtenues dans de très mauvaises conditions de pureté par Ephraïm et Michel (5). Ceux-ci en effet préparant les métaux par action du magnésium sur le carbonate alcalin d'après la méthode préconisée par Graefe et Eckart (12), ont effectué les mesures en présence de magnésie et de charbon. Les résultats que nous avons

(9) Edith FORD SOLLERS et J. L. CRENSHAW. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2724.

(10) Edith FORD SOLLERS et J. L. CRENSHAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2015.

(11) André BOROCCHO, *C. R.*, 1938, 208, 1117.

(12) GRAEFE et ECKART, *Z. anorg. Chem.*, 1899, 22, 158.

obtenus à partir d'hydrure et de deutériure ne contenant pas d'impuretés et n'ayant subi le contact d'aucun agent pouvant les modifier en quoi que ce soit, sont réunis dans le tableau ci-dessous :

Résultat des mesures.

Tempé- ratures	DCs-HCs (I) mesuré	HCs mesuré	DCs calculé	DRb-HRb (II) mesuré	HRb mesuré	DRb calculé
190	—	—	—	—	0,1	0,1
200	—	0,3	0,3	—	0,7	0,7
210	—	0,8	0,8	0,2	1,2	1,4
220	0,5	1,7	2,2	0,5	2,0	2,5
230	1,6	2,9	4,5	1,4	2,7	4,1
240	3,5	4,2	7,7	2,6	3,5	6,1
250	5,7	6,2	11,9	3,2	4,5	7,7
260	8,4	9,1	17,5	4,4	5,8	10,2
270	11,4	13,1	24,5	5,9	8,4	14,3
280	15,4	16,7	32,1	6,8	11,3	18,1
290	19,2	21,5	40,7	11,8	15,1	26,9
300	24,2	27,8	52,0	16,5	20,6	37,1
310	29,5	33,3	64,8	21,5	26,5	48,0
320	36,0	44,4	80,4	28,0	33,8	61,8

Dans ces mesures il a été admis que la tension de dissociation est atteinte au bout de 8 minutes.

Comme pour les hydrures et deutériures de sodium et de potassium, on peut conclure que les tensions des deutériures de rubidium et de césium sont plus grandes que celles des hydrures correspondants. Elles n'ont pu être mesurées que jusqu'aux environs de 325°. Au-dessus de cette limite on ne constate aucune tension fixe. Ceci peut être expliqué par les phénomènes dont nous avons parlé plus haut : plus grande volatilité des métaux, et plus grande facilité de recombinaison de ceux-ci avec le gaz libéré.

Représentation des résultats. — La figure (5) représentait la courbe des différences de pressions mesurées entre les deutériures et les hydrures et la figure (6) la courbe des tensions propres aux deutériures. Dans les deux cas les pressions sont exprimées en millimètres de mercure et les températures en degrés centigrades.

Si nous portons maintenant en ordonnées les logarithmes décimaux des tensions, et en abscisses les inverses des températures absolues, les points représentatifs viennent se ranger de manière satisfaisante suivant des droites (*fig. 7*).

Les équations de ces droites sont des fonctions de la forme :

$$\log p = a \frac{1}{T} + b$$

où p indique la pression et T la température absolue.

L'application de la méthode des moindres écarts nous a conduits, tous calculs faits, aux quatre formules suivantes :

Pour :

$$\text{D Na : } \log p = - 7313,0 \frac{1}{T} + 13,80$$

$$\text{D K : } \log p = - 6565,5 \frac{1}{T} + 12,59$$

$$\text{DRb} : \log p = - 2664,0 \frac{1}{T} + 6,07$$

$$\text{DCs} : \log p = - 2695,5 \frac{1}{T} + 8,68$$

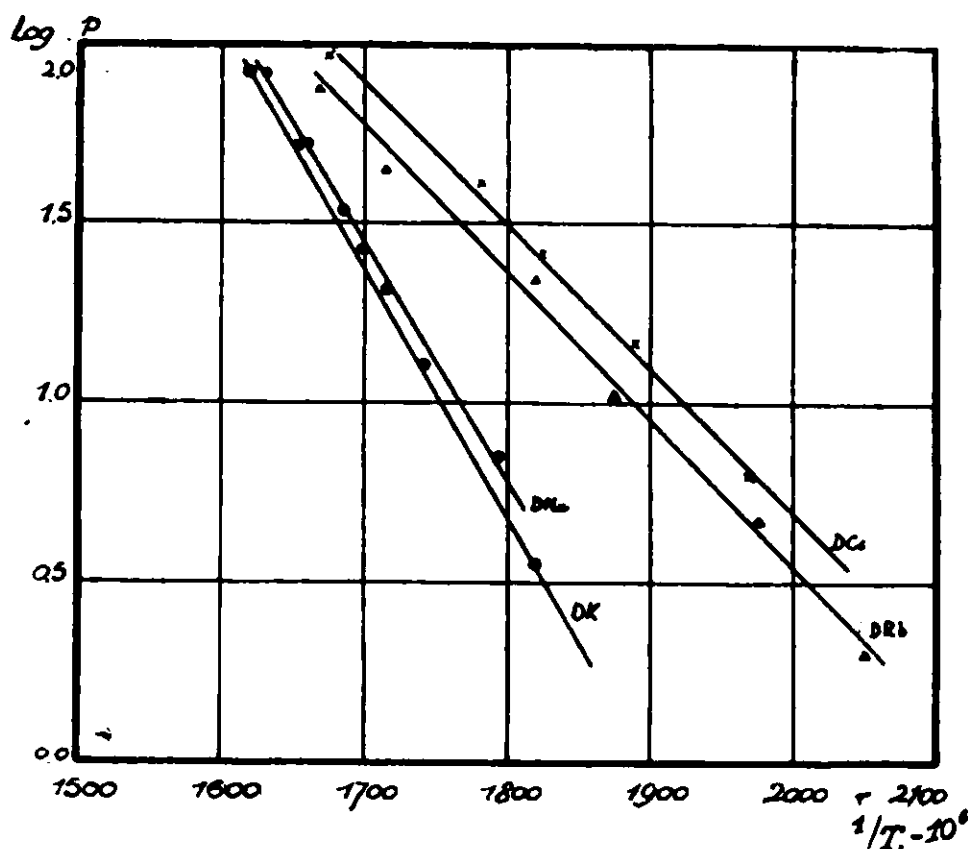


Fig. 7.

Pour les hydrides de rubidium et de césium nous obtenons de la même façon des droites (*fig. 8*), dont les équations calculées par la méthode des moindres écarts sont :

Pour :

$$\text{HRb} : \log p = - 4533,5 \frac{1}{T} + 9,20$$

$$\text{HCs} : \log p = - 3475,5 \frac{1}{T} + 7,50$$

Chaleurs de formations. — Connaissant les relations liant pressions et températures, il est facile d'après le théorème de Nernst de calculer les chaleurs de formation.

Pratiquement on applique la formule :

$$\log p = - \frac{Q'}{4,571 T} + 1,75 \log T + 1,6$$

d'où l'on tire Q' .

p est exprimé en atmosphères et T en degrés absolus. Q' est la

chaleur dégagée par la réaction à pression constante à la température ordinaire.

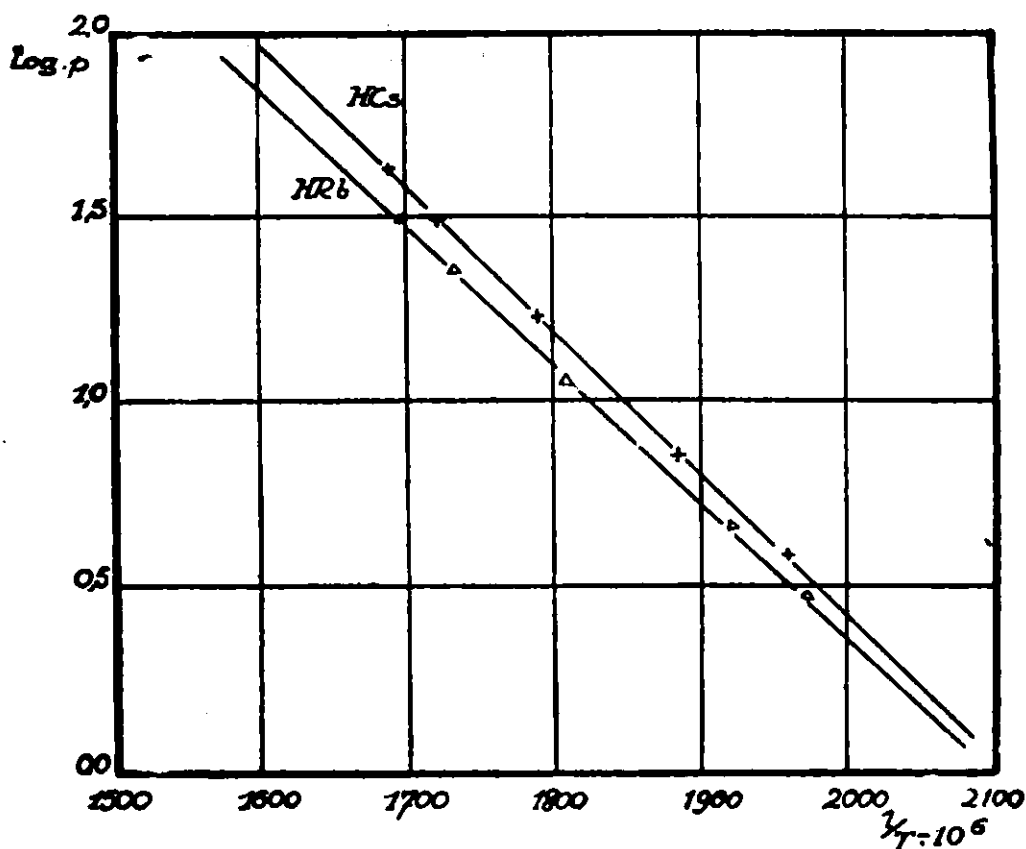


Fig. 8.

Entre les limites extrêmes nous avons ainsi trouvé :

	Temp. ° C	Q' cal.-gr.
D Na.....	285	21,500
	341	20,900
D K.....	277	21,900
	344	20,900
D Rb.....	215	19,750
	323	19,650
D Cs.....	235	17,750
	324	17,700
H Rb.....	235	21,150
	317	20,300
H Cs.....	236	20,675
	319	19,925

Les chaleurs de formation des deutériures de potassium et sodium sont plus grandes que celle des deutériures de rubidium et césium. Les valeurs de ces dernières sont également plus faibles que celles des hydrures correspondants. Comme ce sont les premières études faites sur ces corps, les données nous manquent pour établir d'autres comparaisons.

Signalons cependant que les valeurs trouvées pour H Rb et H Cs sont en gros la moitié de celles données par Remy-Gennete (19) pour l'hydrure de calcium H_2Ca , qui trouve à 815° $Q' = 41.228$ cal. g.

(19) REMY GENNETÉ, *Ann. Chim.*, 10^e sér., 1933, XIX, 340.

Conclusion. — En résumé, les deutériures alcalins, de sodium, potassium, rubidium et césium ont des tensions de dissociation plus élevées que celles des hydrures correspondants. Ces tensions sont plus facilement mesurables jusqu'aux environs de 325° pour les combinaisons du césium et du rubidium, et 350° pour celles de sodium et de potassium. Les tensions en valeur absolue sont assez différentes pour laisser espérer une nouvelle méthode de séparation de l'hydrogène et de son isotope de masse double.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté
des Sciences de Paris [PCB].)

N° 7. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (7° mémoire), α,α' -diarylcyclanones atéréoisomères et structure spatiale de leurs oximes ; par MM. R. CORNUBERT, M. ANDRÉ, M. de DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL.

(6.9.1938.)

Dans ce mémoire les auteurs montrent que les phénomènes d'équilibre notés à propos de la menthone et de l'isomenthone par divers expérimentateurs, ne sont pas spéciaux à ces stéréoisomères mais se retrouvent chez les α,α' -diarylcyclohexanones ainsi que chez les cyclopentanones et cycloheptanones correspondantes. De ce fait la différenciation des α,α' -diarylcyclanones *cis* et *trans* par l'aldéhyde benzoïque est rendue impossible.

Jusqu'ici le nombre des α,α' -diarylcyclanones stéréoisomères est en harmonie avec la théorie des noyaux plans et tendus de Baeyer ; leurs oximes ont bien la structure qui leur a été accordée par Mills.

Comme nous l'avons indiqué dans le premier mémoire de cette série, nous avons cherché à posséder des α,α' -dialcoyl- ou diarylcyclanones stéréoisomères pour essayer de les distinguer au moyen de l'aldéhyde benzoïque (1). Ces recherches, engagées en 1927, ont tendu d'abord à l'obtention d' α,α' -diméthylcyclohexanones (2) : nous avons ainsi isolé deux oximes dont nous avons régénéré deux cétones qui ont fourni des dérivés identiques : oximes, semicarbazone, combinaisons tétrahydropyroniques. Notre but n'ayant pas été atteint, et nous inspirant d'un travail de Faltis et Wagner (3) qui déclarent avoir préparé les deux β,β' -diméthylcyclopentanones *cis* et *trans* par cyclisation des deux acides β,β' -diméthyladipiques à l'anhydride acétique, nous avons essayé d'obtenir les deux α -méthyl- α' -benzylcyclopentanones possibles en cyclisant les deux acides α -méthyl- α' -benzyladipiques (4), mais leur cyclisation a donné des cétones engendrant la même semicarbazone et la même combinaison tétrahydropyronique. Nous avons alors cherché à atteindre de la même manière les α,α' -diméthylcyclopentanones (5), mais nous

(1) R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 509.

(2) R. CORNUBERT, *C. R.*, 1928, 186, 585.

(3) FALTIS et WAGNER, *L. A.*, 1923, 433, 109.

(4) R. CORNUBERT et CH. BORREL, *C. R.*, 1929, 188, 919.

(5) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 50.

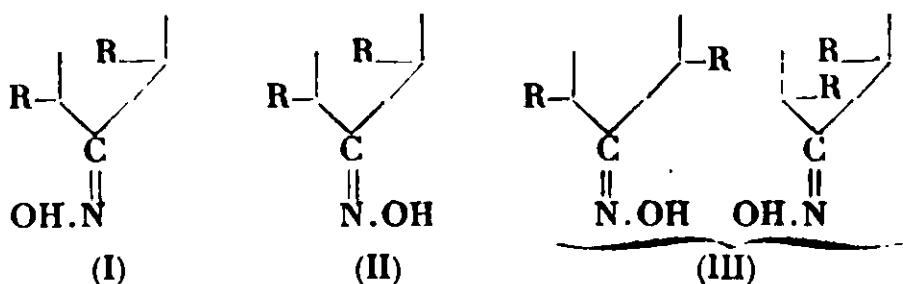
n'avons recueilli l'acide α,α' -diméthyladipique de bas point de fusion qu'avec un rendement si mauvais que nous n'avons pu cycliser que l'acide stéréoisomère qui nous a donné une cétone identique à celle précédemment isolée d'une autre manière (6) (ce nouvel échantillon de cétone a fourni la même semicarbazone).

Mais en 1930-1932, la découverte d'une deuxième dibenzylidène-cyclopentanone nous ayant conduits, pour des identifications, à hydrogéner ce corps, nous avons obtenu deux solides F. 39° et F. 58° ayant la composition d'une dibenzylcyclopentanone (7). Nous avons alors plus ou moins négligé les cétones liquides pour nous consacrer avant tout à l'étude de ces corps solides, ceci d'autant plus que nous avons pu, presque simultanément, isoler deux et peut-être trois α,α' -dibenzylcyclohexanones solides (8); la question se posait donc également de savoir si une α,α' -dialcoyl- ou diarylcyclanone pouvait exister sous plus de deux formes stéréoisomères.

Nous allons, dans ce mémoire, décrire nos recherches sur les α,α' -diarylcyclanones solides; mais avant de les résumer nous développerons quelques considérations sur la structure des oximes de ces corps.

Dans la théorie de Baeyer des noyaux plans et tendus, une α,α' -dialcoyl- ou diarylcyclanone comportant des substituants identiques, doit exister sous deux formes stéréoisomères, *cis* (inactive) et *trans* (racémique); *a priori* la cétone *cis* doit seule donner une combinaison tétrahydropyronique dont il doit exister trois formes stéréoisomères, deux inactives et une racémique (9). De plus la cétone *cis* doit fournir deux alcools inactifs tandis que la cétone *trans* doit conduire à un alcool racémique.

Restent les oximes (et les semicarbazones). Notre étude des diméthylcyclohexanones conduisant à deux cétones identiques à partir des deux oximes isolées (2), nous avait fait adopter l'idée que les deux oximes dérivait de la même cétone sauf transposition non démontrée alors; pour qu'il en soit ainsi, il fallait que la cétone génératrice soit un dérivé *cis* (ce qui était en accord avec notre idée-guide: seule une cétone *cis* doit fournir une combinaison tétrahydropyronique) et que la liaison N-OH soit perpendiculaire au plan du cycle: on avait alors pour la cétone *cis* deux oximes I et II inactives et pour la cétone *trans* une oxime III racémique:



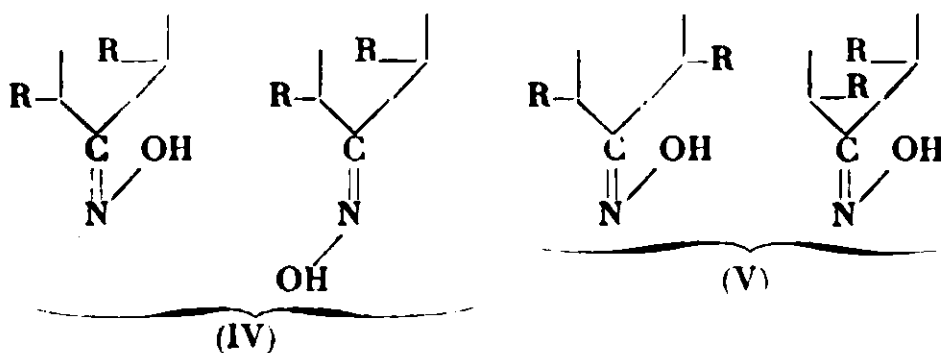
(6) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1630.

(7) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, *C. R.*, 1932, 194, 1587.

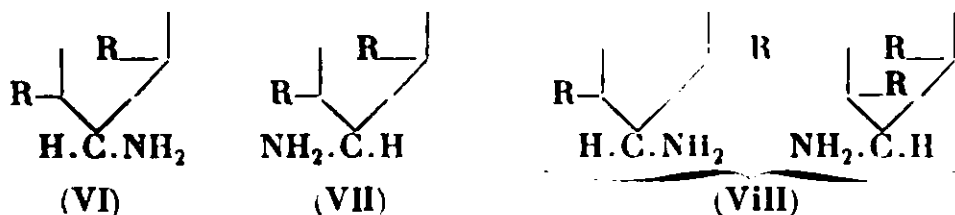
(8) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 214 et *C. R.*, 1933, 197, 1656.

(9) Voir *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 90.

C'est cette conception que nous avons adoptée dans une Note de 1933 à l'Académie des Sciences intitulée « l' α,α' -diméthylcyclohexanone *trans* de Skita doit être un isomère *cis* » (10). Mais l'étude des α,α' -dibenzylcyclohexanones isomères, corps solides, a révélé maintes transpositions et nous a contraints au contraire à concevoir que les deux oximes isolées dans ce cas ne correspondent pas à la même cétone, mais dérivent chacune d'une cétone déterminée. Il n'y avait plus alors de raison pour ne pas accepter la disposition de la liaison N-OH dans le plan du cycle, disposition adoptée par Mills (11) pour interpréter le dédoublement de l'oxime de l'acide γ -cyclohexanonecarbonique (et de la semicarbazone du même acide); on a alors les oximes IV (*cis*) et V (*trans*), toutes deux devant être racémiques :



Une vérification de ces résultats concernant les α,α' -dibenzylcyclohexanones, devait être trouvée dans l'hydrogénation des oximes : si les deux oximes isolées par nous dans deux cas avaient répondu aux formules I et II, elles devaient donner les mêmes amines VI et VII (indédoublables); si elles répondaient aux formules IV et V elles devaient fournir l'une IV les amines indédoublables VI et VII, l'autre V l'amine racémique VIII :



Or, l'étude de nos couples d'oximes montre que l'une d'elles engendre deux amines différentes et que l'autre ne donne qu'une amine qui est différente des deux premières. Dans le cas des α,α' -dibenzylcyclohexanones (M. André), l'hydrogénation de l'oxime

(10) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, *C. R.*, 1933, 197, 843. Cette idée nous avait paru d'autant plus justifiée que dans des recherches inédites effectuées par l'un de nous et M. P. Robinet, la cétone issue d'une certaine oxime avait donné une semicarbazone qui était celle obtenue par Zelinsky à partir de la cétone conduisant à l'autre oxime. Cette inversion s'interprétait de la façon la plus simple en admettant que les deux oximes et les deux semicarbazones étaient issues de la même cétone.

(11) MILLS, *Chem. Soc.*, 1910, 97, 1866.

une fois par hydrogénation de la dibenzylidèncyclohexanone au platine, à plusieurs reprises par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone. Nous avons naturellement essayé de préparer ces trois substances en quantité aussi importante que possible, mais, tandis que ce problème a été résolu avec facilité pour les cétones F. 55° et F. 122°, il n'en a pas été de même pour la cétone F. 103° dont l'étude se poursuit toujours. Il en résulte que nous ne pouvons pas actuellement dire si nous sommes en présence de trois α - α' -dibenzylcyclohexanones stéréoisomères; aussi les raisonnements qui suivent sont-ils faits en s'appuyant sur la théorie du noyau cyclohexanique plan.

Les corps F. 55° et F. 122° qui se forment simultanément, peuvent facilement être transformés l'un dans l'autre soit par action chimique (en particulier de la soude, de l'acide chlorhydrique, de l'éthylate de sodium) soit sous l'influence de la chaleur. Dans tous ces cas, si on laisse l'opération se poursuivre pendant un temps suffisant, on note la production d'un équilibre :

Au départ de la cétone F : cétone 0/0 à l'équilibre	55		122	
	55	122	55	122
par la soude	22	78	21	79
par l'éthylate de sodium	21	79	20	80
par l'acide chlorhydrique	23	77	23	77
par distillation dans le vide	38	62	36	64

Il faut remarquer que cet effet thermique ne se manifeste pas à 80°, ce qui permet de préparer des dérivés dans des conditions au moins assez douces de température.

L'existence de ces équilibres pouvait conduire à trois hypothèses : ces corps sont ou des stéréoisomères ou des formes cristallines, ou bien l'un d'eux représente une forme cétonique, l'autre étant une forme énolique. Ces corps sont des formes cétoniques; ceci résulte non seulement du fait que les réactifs énoliques donnent des résultats négatifs mais encore des expériences suivantes.

La cétone F. 55°, sauf par la méthode à la soude, ne fournit qu'une oxime F. 183° tandis que par la méthode à la soude on trouve un mélange de cette oxime F. 183° et d'une oxime F. 92°. La cétone F. 122°, par la méthode à la soude, conduit à des mélanges des deux oximes en proportions variables : les autres méthodes engendrent l'oxime F. 92° dont il existe une forme cristalline F. 114°. L'hydrolyse sulfurique de l'oxime F. 183 est pénible; elle donne un mélange des cétones F. 55° et F. 122° et fournit d'autant plus de cétone F. 122° que l'opération a duré plus longtemps; l'hydrolyse sulfurique de l'oxime F. 92° ne donne que la cétone F. 122°. Or, l'acide sulfurique transpose très lentement la cétone F. 122° en cétone F. 55° dans les conditions de l'hydrolyse et beaucoup plus rapidement la cétone F. 55° en cétone F. 122°. Il résulte de tout ceci que l'oxime F. 92° (ou 114°) correspond à la cétone F. 122° et que l'oxime F. 183° correspond à la cétone F. 55°.

De plus les deux cétones ont donné la même semicarbazone F. 197-198°, la même combinaison tétrahydropyronique F. 177-178°

du fait de la transposition sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le même alcool secondaire F. 123° par le sodium et l'alcool du fait de la transposition sous l'influence de l'éthylate de sodium ; quant à la réduction en milieu acide elle a montré dans chaque cas que l'hydrogène se porte sur les liaisons doubles des noyaux phényle avant de réduire le groupe carbonyle.

Pour établir que ces deux cétones F. 55° et F. 122° sont bien des stéréoisomères, il fallait donc les transformer dans des conditions excluant toute possibilité de transposition ; à cet effet, nous avons hydrogéné au platine les groupes phényle en groupe cyclohexyle et fait agir les organomagnésiens.

L'hydrogénation de la cétone F. 122° par le platine en milieu étheré a donné une α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanone F. 78° et les deux cyclohexanols correspondants F. 73° et F. 92° ; celle de la cétone F. 55° dans les mêmes conditions, a conduit à un corps cristallisé F. 56-58°, alcool différent des deux précédents, dont l'oxydation chromique a engendré une cétone liquide qui s'est révélée être le stéréoisomère de l' α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanone F. 78°.

L'iodure de méthylmagnésium agissant sur la cétone F. 55° a fourni un alcool tertiaire F. 88-89° tandis que la cétone F. 122° a donné un produit liquide ; de la même manière le bromure de phénylmagnésium a conduit à un alcool tertiaire F. 110° avec la cétone F. 55° et à un alcool tertiaire F. 110-111°, différent du premier, avec la cétone F. 122°.

Il résulte de toutes ces expériences que les cétones F. 55° et F. 122° sont des α,α' -dibenzylcyclohexanones stéréoisomères, transposables l'une dans l'autre avec production d'un équilibre. Quelle structure revient à chacun de ces corps ? Leur transformation en les alcools secondaires possibles n'étant pas réalisable dans toutes les conditions expérimentales utilisables, on ne trouve ici de renseignements qu'en examinant la génération des alcools à partir des cétones d'hydrogénation, les α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanones elles-mêmes transposables l'une dans l'autre. La cétone F. 78° produit d'hydrogénation de la cétone F. 122° donnant deux alcools tandis que la cétone liquide, produit d'hydrogénation de la cétone F. 55° n'en fournit qu'un, la cétone F. 78°, donc la cétone dibenzylée F. 122°, doit être la cétone *cis*. S'il en est ainsi, l'oxime F. 92° (ou 114°) attribuée à la cétone F. 122° doit être réductible en deux amines tandis que l'oxime F. 183° rattachée à la cétone F. 55° qui serait *trans*, ne doit donner qu'une amine. L'expérience nous a montré que l'oxime F. 111° conduit en milieu alcalin à une amine d'acétate F. 133° et en milieu acide à une amine d'acétate F. 170° différent de l'acétate F. 163° tandis que l'oxime F. 183° a engendré, en milieu alcalin, une amine d'acétate F. 144° ; malheureusement, en milieu acide, les liaisons doubles des noyaux phényliques se sont hydrogénées avant la liaison double oximique. Ces derniers résultats ne sont donc pas absolument démonstratifs, mais ils ne sont pas en opposition avec la structure *cis* accordée à la cétone F. 122° d'après les productions d'alcools au départ des cétones d'hydrogénation.

2° α,α' -Dibenzylcyclopentanones et α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanones.



(MM. M. de Demo, R. Joly et A. Strébel).

L'hydrogénation catalytique au nickel de la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° donne soit uniquement une dibenzylcyclopentanone F. 39° soit essentiellement ce corps à côté d'une autre substance de même composition F. 58° qui devient le produit principal par hydrogénation à l'amalgame de sodium. Mais ce dernier procédé étant peu pratique pour une préparation en grande quantité, nous avons cherché à passer du corps F. 39° au corps F. 58°; nous avons pu y parvenir sous l'influence de la soude, de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique ou de l'éthylate de sodium (pour une préparation la soude est le meilleur agent transposant); ce passage s'observe d'ailleurs spontanément, mais il ne se produit alors que très lentement. Cette transformation du corps F. 39° en le corps F. 58° n'est jamais totale; elle donne naissance à un équilibre qu'on atteint évidemment au départ de l'une ou l'autre cétone. La transposition peut aussi s'observer sous l'effet d'une température plus ou moins élevée :

Au départ de la cétone F : cétone 0/0 à l'équilibre	39		58	
	39	58	39	58
par la soude	9	91	10	90
par l'éthylate de sodium	15	85	15	85
par l'acide chlorhydrique	65,5	34,5	67	33
par distillation dans le vide	78	22	78	22

La transposition thermique est encore perceptible à 80° si l'on chauffe pendant quelques heures, c'est-à-dire dans les conditions de préparation des oximes et semicarbazones.

Ici encore il fallait se demander si les cétones F. 39 et F. 58° sont réellement des stéréoisomères et par conséquent en préparer des dérivés. Les dérivés classiques; oxime, semicarbazone, alcools, combinaison tétrahydropyronique, se sont révélés les mêmes. Cette identité ne peut d'ailleurs étonner, puisque, dans toutes ces opérations, on se trouve en présence de soude, d'acide acétique, d'éthylate de sodium ou d'acide chlorhydrique. Il fallait donc atteindre des dérivés dont la préparation excluât toute élévation de température et tout réactif isomérisant. Ici encore nous avons d'une part hydrogéné les groupes phényle en groupe cyclohexyle sous l'influence du platine et d'autre part fait agir l'iodure de méthylmagnésium.

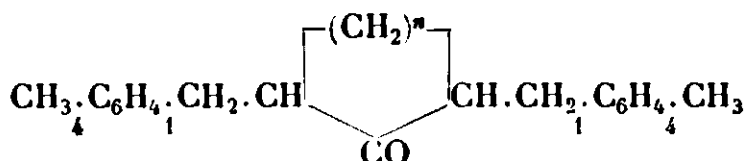
1° L'hydrogénation catalytique de la cétone F. 39° a donné une α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanone F. 81° (d'oxime F. 90°) tandis que celle de la cétone F. 58° a conduit à un isomère F. 73° (d'oxime F. 126°). Mais en essayant de reproduire les isomères F. 81° et F. 73°

par une autre voie, nous avons isolé aussi une troisième substance ayant la composition d'une dihexahydrobenzylcyclopentanone, cette troisième substance F. 64° pouvant d'ailleurs être obtenue aussi par isomérisation des corps F. 81° et F. 73° sous l'influence de l'éthylate de sodium, de l'acide chlorhydrique ou par distillation. Etant donné que le noyau cyclopentanique ne peut être que plan et qu'il ne faut attendre que deux α, α' -dihexahydrobenzylcyclopentanones, il fallait se demander ce qu'était ce corps F. 64° par rapport aux corps F. 81° et F. 73° qui sont des stéréoisomères. L'expérience nous a montré que le corps F. 64 est une solution solide de composition fixe contenant approximativement 45 0/0 de l'isomère F. 81° et 55 0/0 de l'isomère F. 73°.

2° Avec l'iodure de méthylmagnésium la cétone F. 39° a engendré un alcool tertiaire solide F. 121-122°, la cétone F. 58° n'a fourni que des huiles incristallisables.

Les α, α' -dibenzylcyclopentanones F. 39° et F. 58° sont donc des stéréoisomères transposables l'un dans l'autre avec production d'un équilibre: il en est de même des α, α' -dihexahydrobenzylcyclopentanones dont il n'existe que deux stéréoisomères.

3° α, α' -Di-*p*-tolylméthylcyclopentanones (M. Joly), hexanones (M. André), heptanones (M. Joly).



Ces trois couples de corps ont été étudiés dans le but de généraliser les résultats précédents dans les séries correspondantes car la dibenzylcycloheptanone isolée par hydrogénation de la dibenzylidèncycloheptanone est liquide.

En principe l'un des corps du couple a été obtenu par hydrogénation de la combinaison di-*p*-tolylidénique de même type et l'autre par transposition du premier à la soude ou par distillation. Seule l'hydrogénation de la di-*p*-tolylidèncyclohexanone a engendré simultanément les deux stéréoisomères.

Dans les trois cas, nous avons observé la production d'équilibres sous l'influence des réactifs utilisés précédemment ou sous l'influence de la chaleur:

Di-p-tolylméthylcyclopentanones.

Au départ de la cétone F : cétone 0/0 à l'équilibre	67		75	
	67	75	67	75
par la soude	9	91	11	89
par l'éthylate de sodium	10	90	11	89
par l'acide chlorhydrique	15	85	13	87
par distillation dans le vide	79	21	79,5	20,5

Di-p-tolylméthylcyclohexanones.

Au départ de la cétone F : cétone 0/0 à l'équilibre (13)	87		114	
	87	114	87	114
par l'éthylate de sodium.....	27	67	25	70
par l'acide chlorhydrique.....	27	71	26	72
par distillation dans le vide....	42	55	44	54

Di-p-tolylméthylcycloheptanones.

Au départ de la cétone F : cétone 0/0 à l'équilibre	56		67	
	56	67	56	67
par la soude.....	18	82	19	81
par l'éthylate de sodium.....	20	80	17	83
par l'acide chlorhydrique.....	25	75	24	76
par distillation dans le vide....	73,5	26,5	74,5	25,5

Conclusions.

Nous résumerons ce qui précède de la manière suivante :

1° Nous avons à cinq reprises préparé des couples d' α,α' -diarylcyclanones stéréoisomères *cis* et *trans* se présentant à l'état solide ; le passage de l'un à l'autre des membres de chaque couple est très facile et conduit à des équilibres. De plus nous avons isolé deux couples d' α,α' -dihexahydroarylcyclanones pour lesquels nous avons également observé le passage de l'un des isomères à l'autre ; dans un cas l'équilibre a été noté. De même, l'étude qui se poursuit des α,α' -diméthylcyclohexanones, corps liquides, conduit aussi, mais qualitativement, à admettre l'existence d'un équilibre. Ces équilibres correspondent à ceux observés par divers auteurs à propos des menthones et isomenthones, et à ceux décrits pendant que se poursuivaient nos recherches à propos des carvomenthones (tous ces corps étant des liquides actifs) (14).

 α -décalcones

cétone F : 33 $\longleftrightarrow$ cétone F : 2 (*cis*)
passage spontané
ou longue ébullition avec l'acide oxalique, chauffage avec l'acide chlorhydrique en tube scellé, ébullition avec une solution alcoolique de soude ; distillation sous la pression ordinaire (la transposition est pratiquement quantitative car on ne peut apprécier moins de 5 0/0 de *cis* dans le *trans*, mais Huckel admet l'existence d'un équilibre).

Ces cétones donnent des semicarbazones différentes, mais :

la même oxime
la même comb. benzyldénique
le même alcool en mil. alcalin,
des alcools différents par hyd. catalytique.

 $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanones

cétone F : 55 $\longleftrightarrow$ cétone F : 122
équilibre sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de la soude, de l'éthylate de sodium très dilués à froid, ou par distillation dans le vide.

Ces cétones donnent des oximes différentes, mais :

la même semicarbazone
la même comb. tétrah. pyr.
le même alcool en mil. alcalin,
des alcools différents par hyd. catalytique.

(13) Le complément à 100 0/0 est formé par des huiles.

(14) JOHNSTON et READ, *Chem. Soc.*, 1935, p. 1138.

On ne peut pas ne pas être frappé par le rapprochement que l'on peut faire avec les résultats annoncés par Hückel à propos des α -décalones (15).

2° Ces équilibres se retrouvent dans les séries cyclopentanique, cyclohexanique et cycloheptanique ; pour un couple donné, la soude, l'éthylate de sodium, l'acide chlorhydrique conduisent en général à des équilibres très voisins (l'acide chlorhydrique fait seule exception dans le cas des α,α' -dibenzylcyclopentanones, ce qui a été vérifié par trois expériences), ces équilibres se situant autour de 10 à 30 0/0 de l'un des isomères ; le chauffage aux environs de 250° engendre un équilibre de haute température fixé par le refroidissement plus ou moins rapide, se présentant en ordre inverse et contenant généralement de 65 à 80 0/0 de ce même isomère.

3° Il n'y a pas possibilité de distinguer les isomères *cis* et *trans* d'un couple par l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique du fait de ces transpositions ; à mesure que l'isomère *a priori cis* réagit et s'élimine de l'équilibre, une partie de l'isomère *trans* doit s'isomériser en dérivé *cis* ; on ne peut expliquer autrement la génération avec un rendement de 98 0/0, de la combinaison tétrahydropyronique d' α,α' -dibenzylcyclopentanone avec l'un ou l'autre isomère. Il est possible qu'avec des cyclanones disubstituées en α et α' par des groupements plus importants, la transposition soit plus difficile, mais il est à craindre alors que les atomes d'hydrogène en α et α' ne réagissent plus aussi facilement avec le benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique et que la différenciation par l'aldéhyde benzoïque ne soit plus possible pour une autre raison. Nous essayerons de vérifier ce point (16).

4° Chez les oximes des cyclanones, conformément aux résultats de Mills, la liaison N-OH doit se développer dans le plan du noyau.

5° L'étude des corps trouvés a conduit à des nombres d'isomères en harmonie avec la théorie des noyaux plans et tendus de Baeyer ; une troisième α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanone était une solution solide des isomères *cis* et *trans* ; une troisième oxime d' α,α' -dibenzylcyclohexanone n'était qu'une forme cristalline de l'un des stéréoisomères. Nous avons ainsi isolé au maximum, comme d'autres auteurs qui ont déjà étudié cet aspect de la chimie cyclanique :

2 cétones (tous les cas mentionnés dans ce mémoire).

3 alcools (dihexahydrobenzylcyclohexanols).

2 oximes (diméthyl- et dibenzylcyclohexanones-oximes).

2 semicarbazones (diméthylcyclohexanones).

3 amines (diméthylcyclohexylamines).

2 combinaisons tétrahydropyroniques (diméthylcyclohexanones) (17).

Il ne nous reste actuellement que deux cas aberrants à examiner : a) une substance F. 103° ayant la composition d'une dibenzylcyclohexanone dont l'étude se poursuit avec la plus grande peine ; b) un liquide non carbonatable ayant la composition des trois diméthyl-

(15) HÜCKEL, L. A., 1925, 441, 1.

(16) Voir aussi Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 528.

(17) Voir aussi Bull. Soc. Chim., 1934, 1, 92.

cyclohexylamines, liquides très aisément carbonatables ; l'étude de ce liquide sera engagée dès que possible.

6° Il semble, d'après diverses données bibliographiques éparses, que ces phénomènes d'équilibre ne s'observent que si l'un des substituants des cyclanones disubstituées est en α , l'autre pouvant être en α' (les cas que nous venons d'examiner) ou en β' (menthones, carvomenthones) par rapport au CO ; les expériences décrites sur des cyclanones disubstituées en β et β' , ne paraissent pas permettre de soupçonner pareils équilibres. Les isomères *cis* et *trans* auraient alors une existence indépendante ; des études sont entreprises pour vérifier s'il en est bien ainsi, donc pour déterminer si ces équilibres ne seraient pas dûs à l'intervention des formes énoliques.

(Faculté des Sciences de Nancy. Laboratoire de chimie organique.)

N° 8. — Contribution à l'étude de la atéréochimie cyclanique (8° mémoire) $\alpha\alpha'$ -dibenzyl- et $\alpha\alpha'$ -dihexahydrobenzylcyclohexanone; par MM. R. CORNUBERT, M. ANDRÉ et M. DE DEMO.

(6.9.1938.)

Ce mémoire relate les expériences résumées dans le 7° mémoire de cette série en ce qui concerne les corps sus-visés.

Il a été décrit trois substances fondant respectivement à 122, 103 et 55°, répondant à la composition d'une $\alpha\alpha'$ -dibenzylcyclohexanone. La première F. 122°, découverte par Borsche (1) a été retrouvée par Garland et Reid (2), puis par l'un de nous et M. Borrel (3) dans l'hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclohexanone F. 118° sous l'influence du nickel ou du platine. La seconde F. 103° a été également obtenue par l'un de nous et M. Borrel lors d'une hydrogénation de dibenzylidèncyclohexanone par un platine (3), puis par benzylation de l' α -benzylcyclohexanone (4) ou de la cyclohexanone (5), le rendement étant alors de 10/0. La troisième F. 55° a été isolée par deux de nous lors de l'hydrogénation de la dibenzylidèncyclohexanone par des nickels formiques (6).

Le but de ce travail a été de reproduire ces trois corps et de les étudier de façon à déterminer leur nature. Nous n'examinerons ici que les corps F. 122° et F. 55° qui se forment simultanément lors de l'hydrogénation de la dibenzylidèncyclohexanone par des nickels et qui sont intimement liés.

(1) BORSCH, *Ber.*, 1912, 45, 46 (platine colloïdal).

(2) GARLAND et REID, *Amer. Chem. Soc.*, 1915, 47, 2333 (oxyde de platine colloïdal).

(3) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1148.

(4) R. CORNUBERT et A. MAUREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1514.

(5) R. CORNUBERT et G. SARKIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 204.

(6) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, *C. R.* 1938, 197, 1656.

La préparation de quantités importantes de ces substances à partir de la dibenzylidèncyclohexanone, nous a incités à étudier à fond la préparation de cette dernière; voici le mode opératoire auquel nous avons abouti. A une solution de 4 g. de soude dans 50 g. d'eau on ajoute 105 cm³ d'alcool ordinaire, et verse ce liquide dans le mélange de 10 g. de cyclohexanone et de 24 g. de benzaldéhyde fraîchement distillé; en quelques minutes la masse jaunit et se prend; on laisse en contact pendant trois heures. Le produit précipité dans l'eau est alors porté à la température de 40° pendant quelque temps pour accélérer la floculation de la combinaison dibenzylidénique cherchée; après essorage on purifie dans l'alcool. Rendement 80-85 0/0.

A. Préparation des dibenzylcyclohexanones.

L'hydrogénation de la dibenzylidèncyclohexanone a été réalisée dans les conditions les plus variées de façon à essayer d'obtenir des corps différents en nombre maximum et de modifier les proportions relatives des corps formés. Comme catalyseurs nous avons employé des nickels, un cobalt et des platines.

Nickels. — Ces opérations (environ 300) ont été faites en dissolvant 10 g. de dibenzylidèncyclohexanone F. 118° dans 150 cm³ d'alcool ordinaire, chauffant à 70-72° et ajoutant le nickel de 10 g. de formiate (7); lorsque l'hydrogène est fixé, on laisse le catalyseur se déposer, on siphonne le liquide devenu incolore et introduit une nouvelle solution alcoolique de 10 g. de dibenzylidèncyclohexanone dans l'appareil, ceci naturellement jusqu'à trop forte diminution de l'activité catalytique; nous avons pu réaliser jusqu'à 22 opérations avec le même catalyseur (la deuxième opération est toujours la plus rapide) (8). La concentration progressive de la solution alcoolique fournit d'abord un corps F. 122° puis une substance beaucoup plus soluble dans l'alcool; finalement on trouve des huiles. En moyenne 10 g. de matière première donnent 6 g. de cétone F. 122°, 2 g. de cétone F. 55° et 2 g. d'huiles: d'une opération à l'autre on ne note que de petits changements; à la suite d'une systématique très longue nous avons reconnu les faits suivants: 1° les opérations de courte durée, donc les catalyseurs les plus actifs, fournissent en moyenne une proportion un peu plus forte de cétone F. 55° que les opérations lentes; 2° les catalyseurs permettant de réaliser un grand nombre d'opérations donnent en moyenne

(7) La semihydrogénation ne peut convenir pour la préparation de la benzylidènebenzylcyclohexanone; probablement pour des raisons de solubilité on n'extraît que péniblement une petite quantité de ce corps.

(8) Avec ces opérations successives réalisées avec un même catalyseur nous avons noté que le vieillissement du catalyseur ne modifie pratiquement pas la facilité relative d'hydrogénation des deux doubles liaisons. Pour un catalyseur ayant fait 9 hydrogénations, le temps nécessaire pour la fixation d'une molécule d'hydrogène est passé de 26 à 77 minutes tandis que celui nécessaire pour l'hydrogénation totale est passé de 87 à 222 minutes soit des rapports de temps de 2,9 et de 2,6.

moins de cétone F. 55° que les nickels à vie courte; 3° ce ne sont là que des résultats moyens, car certains nickels fournissent pendant toute leur vie plus de cétone F. 55° que d'autres (9). La proportion de cétone F. 55° varie ainsi entre 1 et 3 g. à partir de 10 g. de combinaison dibenzylidénique.

Cobalt. — Un cobalt formique n'a donné que la cétone F. 122° à côté de produits huileux; la fixation a été lente (32 heures au lieu de 40 à 80 minutes avec les nickels).

Platines. — Six essais ont été réalisés en dissolvant 2,5 g. de combinaison dibenzylidénique dans 250 cm³ d'éther; l'hydrogène a été fixé en deux minutes; à côté de 30 0/0 d'huiles nous n'avons isolé que la cétone F. 122°. Deux autres essais effectués au sein de l'acide acétique cristallisable ont donné le même résultat; dans chaque expérience nous avons utilisé 4 g. de noir de platine.

Autres essais avec des nickels formiques. — Ne pouvant trouver un catalyseur supérieur aux nickels formiques, nous avons entrepris de nouvelles expériences avec ceux-ci en modifiant le milieu :

Milieu	Const. diél.	cét. F : 122	cét. F : 55	huiles
Alcool.....	26			
Alcool méthylique....	33-35	5,5	2,5	0,5
Benzène.....	2-3	5,8	1,2	0,5

Nous avons enfin fait une expérience en élevant la température, hydrogénant au sein de l'alcool butylique en chauffant à 110°; nous avons isolé 4,7 g. de cétone F. 122°, 2,5 g. de cétone F. 55° et 1,5 g. d'huiles.

Nous n'avons donc pas amélioré le rendement en cétone F. 55°.

Isolément des corps purs.

Ces multiples hydrogénations ont ainsi constitué une bonne méthode de préparation de la cétone F. 122° et une médiocre méthode d'obtention de la cétone F. 55° (nous indiquerons plus loin que la distillation de la cétone F. 122° constitue une meilleure méthode d'obtention de la cétone F. 55°); aucune ne nous a fourni le corps F. 103°.

La cétone F. 122°, peu soluble dans l'alcool froid (3 g. par litre environ) est beaucoup plus soluble à chaud; par recristallisation dans ce solvant, on obtient facilement la cétone F. 122° exempte de cétone F. 55°; par cristallisation lente dans l'alcool, on l'isole sous forme de paillettes hexagonales brillantes. Cette cétone F. 122° est plus soluble à froid dans l'éther et dans l'acide acétique; elle est beaucoup moins soluble dans l'éther de pétrole de point d'ébullition 30-60° dont elle se sépare en aiguilles très fines pouvant atteindre une longueur de 15 mm.

La cétone F. 55° a la composition d'une dibenzylcyclohexanone.

Analyse. — Tr. H 7,94, C 86,47, th. C₂₀H₂₂O, H 7,91, C 86,33.

(9) Pour tous détails consulter la thèse de M. De Demo, Nancy 1934, et celle de M. André, Nancy 1936.

Elle est très soluble dans les solvants précités et sa séparation à l'état de pureté est plus délicate; en opérant dans l'éther de pétrole 30-60° et en laissant la cétone F. 122° cristalliser très lentement, on l'obtient aussi exempte que possible de ce corps (c'est dans ce milieu que la différence de solubilité des deux cétones est la plus marquée).

Des huiles nous n'avons pu extraire que la cétone F. 122° (35 0/0 après transposition à l'éthylate, voir B1b et 23 0/0 après transposition à la soude voir B1a) ou l'oxime F. 183° qui sera décrite plus loin (rendement 40 0/0 par la méthode à l'acétate de sodium en excès). Ces deux résultats indiquent que ces huiles contiennent une quantité importante de cétone F. 55° (voir plus loin § B).

Les corps F. 55° et F. 122° sont donc bien des dibenzylcyclohexanones: les expériences qui suivent montrent que ce sont des stéréoisomères.

B. *Equilibres entre les cétones F. 55° et F. 122°.*

Des expériences d'exploration ayant pour but d'établir la nature cétonique de ces deux corps par la préparation de dérivés carbonyliques, nous ont montré très rapidement que la soude, l'éthylate de sodium, l'acide chlorhydrique, permettent de passer d'un corps à l'autre. Nous avons donc examiné cette double transposition, d'une part sous des influences chimiques, d'autre part sous l'influence de la chaleur pour établir la zone de stabilité thermique de ces deux substances. Nous avons reconnu de plus que le milieu de réaction n'a aucune influence pour autant tout au moins qu'il s'agit de l'alcool et du benzène. On peut donc faire intervenir les réactifs carbonyliques ordinaires en milieu alcoolique sans craindre de transposition de ce chef, même en faisant bouillir pendant plusieurs heures.

1. *Influence de divers réactifs.*

a) *Soude.* — Une expérience qualitative faite à froid, a montré que l'addition de deux gouttes de soude à 100/0 dans une solution de 1 g. de cétone F. 55° dans 10 cm³ d'alcool ordinaire, produit en un quart d'heure un abondant précipité de cétone F. 122°. L'expérience suivante a montré qu'il se produit un équilibre. Dans le même bain-marie on dispose deux ballons munis de réfrigérants à reflux dans lesquels on introduit une solution de 10 g. de l'une ou l'autre cétone dans 150 cm³ d'alcool, puis 2.5 cm³ d'une solution décimale de soude; on maintient au reflux pendant 8 heures, neutralise la soude par addition de 3 cm³ d'acide acétique décimormal (l'introduction d'un petit excès d'acide acétique n'a absolument pas d'importance, l'expérience ayant montré qu'un chauffage de 9 heures d'une solution alcoolique de cétone F. 55° au reflux en présence d'un peu d'acide acétique, ne produit pas de transposition) et concentre progressivement sans chauffer, en recueillant les dépôts successifs. La séparation des deux isomères par cristalli-

aation fractionnée est très aisée du fait de la grande différence de leurs solubilités dans l'alcool froid. Nous avons ainsi obtenu :

Au départ de la cétone	F : 122	F : 55
Cétone F : 122	7,9 g. (79 0/0)	7,8 g. (78 0/0)
F : 55	2,1 21	2,25 22

En recommençant ces essais comparatifs en n'utilisant qu'un cm³ de soude décinormale, nous avons obtenu des résultats identiques (82 et 80 0/0 de cétone F. 122°).

b) *Ethylate de sodium*. — Des expériences préliminaires réalisées tant à froid qu'à chaud, nous ont montré que l'éthylate de sodium produit la transposition et altère facilement les corps en expérience, provoquant un jaunissement plus ou moins accentué de la solution ; c'est ainsi que nous avons été conduits à réaliser l'essai suivant, identique à celui effectué avec la soude : 10 g. de l'une ou l'autre cétone sont dissous dans 150 cm³ d'alcool absolu et mis en présence d'une solution de 0,03 g. de sodium dans 10 cm³ d'alcool absolu. On maintient au reflux pendant 2 heures puis neutralise à l'acide acétique ; on n'observe ainsi qu'un jaunissement très faible des solutions. De chacune d'elles nous avons retiré :

Au départ de la cétone	F : 122	F : 55
Cétone F : 122	7,98 g. (80 0/0)	7,91 g. (79 0/0)
F : 55	1,93 20	2,11 21

c) *Acide chlorhydrique*. — Cette action est déjà très rapide à froid (10) mais est encore plus rapide à chaud. A 10 g. de l'une ou l'autre cétone dissous dans 150 cm³ d'alcool ordinaire, nous avons ajouté 6 cm³ de solution normale d'acide chlorhydrique et chauffé au reflux pendant 2 heures ; les solutions ont alors été additionnées d'acétate de sodium. Nous avons trouvé :

Au départ de la cétone	F : 122	F : 55
Cétone F : 122	7,77 g. (77 0/0)	7,77 g. (77 0/0)
F : 55	2,58 23	2,69 23

2. Influence de la température.

Nous venons d'indiquer qu'à la température de 80° on ne notait aucune évolution de l'une ou l'autre cétone. Il n'en est plus de même à 140° ; en maintenant la cétone F. 55° dans des tubes à point de fusion à cette température pendant des temps de plus en plus longs, on trouve des points de fusion de plus en plus voisins de 122° : 60-95, 95-105, 100-110, 105-110° après 1, 2, 8, 12 heures.

(10) L'action de l'acide sulfurique est beaucoup plus lente, nous reviendrons sur cette question en examinant l'hydrolyse des oximes. — De plus, en chauffant au reflux pendant 50 heures des solutions de 28 g. de l'une ou l'autre cétone dans 60 g. d'anhydride acétique additionné de 6 g. d'acétate de sodium (les deux ballons étant disposés dans le même bain de limaille), on trouve qu'il reste 13,5 g. de cétone F. 122° et que la cétone F. 55° a engendré 15 g. de cétone F. 122°, le reste étant formé d'huiles extrêmement visqueuses.

En voulant purifier par distillation la cétone F. 122° souillée de nickel, nous avons déjà constaté qu'elle se convertissait en partie en cétone F. 55°, la transformation inverse étant d'ailleurs possible. Des essais nouveaux ont alors montré qu'il y a ainsi production d'un équilibre; ils ont abouti à l'expérience suivante : 10 g. de chaque corps F. 122° et F. 55° sont chauffés pendant 2 heures à 250° sous une pression de 20 mm., les ballons étant plongés dans le même bain de limaille; après reprise à l'alcool nous avons trouvé les corps suivants :

Au départ de la cétone	F : 122	F : 55
Cétone F : 122	6,2 g. (64 0/0)	6,05 g. (62 0/0)
— 55	3,5 36	3,7 38
Huiles	0,13	0,20

En réalité un pareil temps de chauffage n'est pas nécessaire; nous avons simplement voulu être certains d'avoir atteint l'équilibre. En effet la simple distillation de 50 g. de cétone F. 122° a donné 68 0/0 de cétone F. 122°, 36 0/0 de cétone F. 55° et 1 0/0 d'huiles, la distillation ayant duré 45 minutes ($E_{b_{15}}$: 245°); un préchauffage de quelques minutes est donc suffisant pour atteindre l'équilibre.

La distillation de la cétone F. 122° est ainsi un mode de préparation de la cétone F. 55° plus intéressant que l'hydrogénation de la dibenzylidèncyclohexanone; de plus ces expériences montrent qu'il est impossible de purifier par distillation le premier dépôt de cétone F. 122° rendu gris par du nickel pulvérulent.

Notons encore qu'à la température ordinaire, il n'y a pas de transformation; la cétone F. 122° se retrouve intacte après des années d'abandon; au bout d'un an notre échantillon le plus pur de cétone F. 55° n'avait pas changé de point de fusion.

C. Les corps F. 55° et F. 122° sont de nature cétonique.

L'existence de ces équilibres pouvait conduire à trois conclusions : 1° ces corps sont stéréoisomères; 2° ces corps sont des formes cristallines; 3° l'un de ces corps est une forme cétonique. l'autre est une forme énolique. Pour faire face aux deux premières hypothèses il fallait établir la nature cétonique des corps en étude.

1. Oximes.

Nous rappellerons que l'un de nous avec M. Borrel a annoncé en 1929 avoir isolé deux oximes de cette nature, l'une F. 183° en utilisant un grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de soude, l'autre F. 91-92° en employant le sel de Crismer (11); de plus en 1934 a été obtenue une oxime F. 113-114° dont l'oxime F. 91-92° est une forme cristalline (12).

(11) R. CORNUBERT et Chr. BORREL, *C. R.*, 1929, 188, 798; 1930, 190, 643 note, et M. DE DEMO *Bull.* 1935, 2, 217.

(12) R. CORNUBERT et M. DE DEMO, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 1630.

Cétone F. 55°. — Divers essais ont donné les résultats suivants : (sur 1 g. de cétone). *a*) par chauffage avec 4 g. de chlorhydrate d'hydroxylamine (16 mol.), 2,7 g. de soude (19 mol.) dans 27 cm³ d'alcool ordinaire au reflux pendant 8 heures, on isole l'oxime F. 183° avec un rendement de 55 0/0 à côté de 16 0/0 d'oxime F. 91°; *b*) le sel de Crismer en quantité équimoléculaire n'a fourni que l'oxime F. 183° avec un rendement de 95 0/0; *c*) en chauffant pendant 1 heure avec 20 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 21 mol. soit d'acétate de sodium, soit de carbonate de calcium, on ne trouve que l'oxime F. 183°.

Cétone F. 122°. — Nos essais initiaux ont été, ici encore, effectués sur 1 g. de cétone (1 mol.). *a*) Un chauffage d'une heure au reflux dans 10 cm³ d'alcool en additionnant de 20 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 21 mol. d'acétate de sodium, a donné l'oxime F. 92° avec un rendement de 92 0/0 à côté d'une petite quantité de produits visqueux (d'autres expériences ont donné la forme F. 114°); en chauffant pendant 8 heures il a été trouvé 0,05 g. d'oxime F. 183°; *b*) la répétition du précédent essai d'une heure en remplaçant l'acétate de sodium par le carbonate de calcium n'a fourni que l'oxime F. 92°; *c*) de même avec 15 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et 16 mol. de bicarbonate de sodium en chauffant pendant 8 heures, il n'a été trouvé que l'oxime F. 92° avec un rendement de 90 0/0; *d*) le sel de Crismer employé en quantité équimoléculaire n'a donné que l'oxime de bas point de fusion, mais alors que trois essais pratiqués avant l'isolement de la forme F. 114° ont engendré la forme F. 92°, tous les essais effectués après l'isolement de cette forme F. 114° n'ont conduit qu'à cette forme F. 114° avec un rendement de 70 0/0. Nous avons préparé cinq échantillons de sel de Crismer; tous, y compris celui que nous avons fait réagir sur la cétone F. 55°, n'ont donné que la forme F. 114°.

L'oximation en présence de soude devait, comme dans le cas de la cétone F. 55°, fournir des résultats différents et même inconstants. Ceci nous a conduits à réaliser une étude systématique. Elle nous a montré tout d'abord, en traitant dans des conditions identiques 1 mol. de cétone par 10 mol. de chlorhydrate d'hydroxylamine et par des quantités de soude comprises entre 5 et 30 mol., que le pourcentage d'oxime F. 183° formée est d'autant plus grand que la quantité de soude utilisée est plus grande; de 0 pour 5 mol. ce pourcentage est passé à 60-80 0/0 pour 30 mol. Mais cette observation s'est révélée finalement sans valeur; en effet : *a*) la répétition de l'une quelconque des expériences donne des rendements extrêmement variables en oxime F. 183° (de 0 à 85 0/0); *b*) la répétition d'une expérience déterminée, en passant d'une petite à une grande quantité de matière, peut changer du tout au tout la nature de l'oxime formée.

Nous sommes donc dans l'impossibilité de donner des conditions rigoureuses d'obtention de l'une ou l'autre oxime sous l'influence de la soude, mais le rendement global des deux oximes est généralement très bon (9).

Etude des produits obtenus.

L'oxime F. 183° se présente sous la forme d'une poudre très fine très peu soluble dans l'alcool ordinaire même bouillant; elle n'est très soluble que dans le benzène chaud dans lequel on la purifie. Sa solubilité dans l'acide acétique est faible mais non négligeable. Son hydrolyse est assez pénible; si en effet on chauffe 5 g. de cette oxime avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0 pendant 18 heures à l'ébullition, on retrouve 3 g. d'oxime à côté de 0,66 g. de cétone F. 122° et de 0,05 g. de cétone F. 55°, soit 93 0/0 de cétone F. 122° (par rapport à l'ensemble des deux cétones). Il faut chauffer en tube scellé à 150-160°; si l'on chauffe 2 g. d'oxime avec 15 cm³ d'acide à 15 0/0, pendant 2 heures seulement, on retrouve 1,1 g. d'oxime, et la cétone formée contient 25 0/0 de cétone F. 122° et 75 0/0 de cétone F. 55°. En chauffant pendant 24 heures, 3 g. d'oxime ont été totalement hydrolysés en 1,2 g. de cétone F. 122° et 1,4 g. de cétone F. 55°, soit 46 0/0 de cétone F. 122°.

L'oxime F. 92° que nous ne pouvons plus reproduire sous cette forme bien qu'elle ait été obtenue par trois expérimentateurs à notre laboratoire, est cependant un corps stable (l'échantillon préparé depuis 1928 n'a pas changé de point de fusion); elle est nettement plus soluble dans l'alcool que l'oxime F. 183° et prend volontiers l'état visqueux si bien qu'on ne peut l'isoler à l'état cristallisé qu'en traitant par l'alcool froid ou au plus tiède. L'hydrolyse de cette oxime est beaucoup plus aisée que celle de l'oxime F. 183°; 5 g. de cette oxime chauffée au reflux avec 100 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0 pendant 5 heures ont donné 4,3 g. de cétone F. 122° sans trace de cétone F. 55°. Ainsi l'hydrolyse de l'oxime F. 92° ne donne que la cétone F. 122° et la cétone F. 122° ne donne que l'oxime F. 92° sauf en présence de soude; il fallait alors se demander si l'oxime F. 92° peut être transposée en oxime F. 183° sous l'influence de la soude mais aucun effet de cette nature n'a pu être mis en évidence. De plus, en oximant la cétone F. 122° par la méthode à l'acétate de sodium, nous avons noté que la quantité d'oxime F. 183° est d'autant plus élevée que la durée de l'opération est plus grande; il fallait penser à une transposition de l'oxime F. 92° par l'acide acétique; effectivement si l'on chauffe 1 g. d'oxime F. 92° dissous dans 7 cm³ d'alcool contenant 10 0/0 d'acide acétique, on isole 0,05 g. d'oxime F. 183°. Enfin l'hydrolyse de l'oxime F. 92° ne donnant que la cétone F. 122° tandis que celle de l'oxime F. 183° fournit un mélange des cétones F. 55° et F. 122°, il fallait se demander si l'acide sulfurique transpose la cétone F. 55° en la cétone F. 122° et inversement; les résultats suivants ont été acquis. Le chauffage de 2 g. de cétone F. 122° avec 20 cm³ d'acide sulfurique à 15 0/0 en tube scellé à 150-160° pendant 20 heures ne fournit que 0,05 g. de cétone F. 55°; l'action est donc lente et peut d'ailleurs en partie représenter un effet thermique; la même opération réalisée avec la cétone F. 55° fournit 1,1 g. de cétone F. 122°; à froid l'action est extrêmement lente en milieu alcoolique. Si donc l'oxime F. 92° correspond à la cétone F. 122° puisque celle-ci est seule engendrée par l'hydrolyse de l'oxime F. 92°, l'oxime F. 183° doit cor-

respondre à la cétone F. 55° et l'hydrolyse sulfurique doit fournir la cétone F. 55° qui se transpose en partie en cétone F. 122°.

L'oxime F. 114° est également bien plus soluble dans l'alcool que l'oxime F. 183°; elle aussi prend volontiers une forme visqueuse. Elle ne subit également pas de transposition sous l'influence de la soude; son hydrolyse par l'acide sulfurique à 10 0/0 au reflux est aussi aisée que celle de l'oxime F. 92° et ne donne également que la cétone F. 122°, ceci avec un rendement de 80 0/0 à côté d'une petite quantité d'un produit liquide. Les expériences suivantes montrent que ces corps F. 92° et F. 114° représentent des formes cristallines d'une même oxime : 1° on fait une solution alcoolique d'oxime F. 114° qu'on ensemence avec un germe d'oxime F. 92° et évapore à sec à froid; on trouve que l'oxime fond alors à 96-111° en suintant à 92°; un mois après, cette même oxime suintait à 104° et fondait à 110-113°; 2° on dissout 0,5 g. d'oxime F. 92° dans le minimum d'alcool froid de façon qu'il reste un germe d'oxime F. 92° puis introduit un germe microscopique d'oxime F. 114°; peu à peu le germe F. 114° se développe et de nouveaux cristaux naissent; ces nouveaux cristaux fondent à 114° et ont l'aspect de l'oxime F. 114° (tables hexagonales); par contre nous n'avons pas pu passer de l'oxime F. 183° à l'oxime F. 114°.

Nous concluons de ce qui précède que l'oxime F. 183° relève de la cétone F. 55° et qu'à la cétone F. 122° correspond une oxime présentant deux formes cristallines F. 92° et F. 114°, cette dernière paraissant être la forme stable à la température ordinaire.

2. Semicarbazone.

Ayant obtenu deux oximes nous avons cherché à isoler deux semicarbazones; mais les deux cétones n'ont donné que la semicarbazone déjà décrite F. 190-191° (11) quelles que soient les proportions de réactifs, quelle que soit la nature du corps fixant l'acide chlorhydrique du chlorhydrate de semicarbazide, même avec la soude (cette semicarbazone fond à 197-198° si l'on ne plonge qu'à 150° le tube à point de fusion dans l'acide sulfurique du bain). Rendement 90 0/0 (9); il faut noter que la cétone F. 55° réagit bien plus vite que la cétone F. 122°; dans des conditions déterminées, après une demi-heure de chauffage, la cétone F. 55° avait donné la semicarbazone avec un rendement de 95 0/0 et la cétone F. 122° pour 25 0/0 seulement. L'hydrolyse de cette semicarbazone (1,8 g.) par chauffage au reflux pendant 7 heures avec 35 cm³ d'acide sulfurique à 10 0/0, a donné 0,1 g. de cétone F. 122° et 1,4 g. de cétone F. 55°.

3. Combinaison tétrahydropyronique.

Il a été indiqué précédemment (3) que la cétone F. 122° n'avait pu être combinée à l'aldéhyde benzoïque sous l'influence de l'acide chlorhydrique; nous avons pu y parvenir en employant un excès de benzaldéhyde fonctionnant comme dissolvant : le mélange de 1 g. de cétone F. 122° et de 3 g. de benzaldéhyde est saturé à — 15

d'acide chlorhydrique gazeux; après deux jours d'abandon on trouve une quantité importante de cristaux et isole, avec un rendement de 65 0/0, la combinaison tétrahydropyronique F. 177-178°.

Analyse. — ($C_{24}H_{32}O_4$) tr. H 6,93, C 86,08, th. H 6,78, C 86,44.

En appliquant ce mode opératoire à la cétone F. 55° on observe les faits suivants: aussitôt après la saturation par l'acide chlorhydrique une cristallisation se produit; la purification d'un prélèvement montre qu'il s'agit de cétone F. 122° et l'on aboutit évidemment à la même combinaison tétrahydropyronique.

4. Alcools secondaires.

Réduction en milieu alcalin. — La réduction au sodium et à l'alcool absolu a été faite dans les conditions précédemment utilisées pour permettre des comparaisons quant à la facilité de réduction des cétones (5); 5 g. de cétone F. 122° ont été réduits en utilisant 60 cm³ d'alcool absolu et 4 g. de sodium; nous avons retrouvé 15 0/0 de cétone à côté d'un alcool secondaire F. 123° (dont le mélange avec la cétone F. 122° fond à 101-102°) et de 8 0/0 de résines; cet alcool est beaucoup plus soluble dans l'alcool que la cétone génératrice.

Analyse. — ($C_{20}H_{28}O$) tr. H 8,79, C 86,12, th. H 8,57, C 85,70.

Il engendre un phényluréthane F. 142-143° avec un très bon rendement en chauffant pendant 12 heures au rellux de l'éther de pétrole bouillant à 30-60°.

Analyse. — $C_{27}H_{35}O_2N$ tr. H 7,48, C 81,41, th. H 7,27, C 81,21.

Ainsi, dans des conditions identiques, la cétone F. 122° n'est pas intégralement réductible tandis que l' α' -tétrapropylcyclohexanone est totalement transformée en son alcool. Ce traitement ne peut être appliqué à la cétone F. 55° car, dès le commencement de l'addition de sodium, on observe une transposition en cétone F. 122°.

Réduction en milieu acide. — Cette réduction a été tentée à froid puis à 50° avec la cétone F. 122° en milieu acétique chlorhydrique par le noir de platine. Dans les deux cas, après fixation d'une mol. d'hydrogène, nous avons retrouvé la majeure partie de la cétone F. 122° à côté d'un produit fondant vers 50°. L'hydrogène s'est donc porté sur les liaisons doubles du groupe phényle. Ce traitement n'a pas été appliqué à la cétone F. 55° à cause de l'action transposante de l'acide chlorhydrique.

Réduction en milieu neutre. — De la même manière la réduction de la cétone F. 122° ou de la cétone F. 55° par le noir de platine en milieu éthéré a fait retrouver une fraction plus ou moins importante de la matière première. L'hydrogène, ici encore, se porte donc sur des liaisons doubles phényliques.

5. *L'une des cétones F. 55° ou F. 122° représente-t-elle une forme énolique?*

La cyclohexanone ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, et le brome ne réagissant pas instantanément avec cette cétone, on ne pouvait songer à ces réactifs classiques de la forme énolique. Mais Mannich et Hancu (13) ayant pu mettre en évidence la forme énolique de la cyclohexanone par chauffage avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium, nous avons tenté de reproduire cette expérience; nous avons vu précédemment (note 10) qu'il y avait eu transposition d'une cétone en l'autre.

A l'instar de Grignard et de ses collaborateurs (14) nous avons recherché l'énolisation des cétones F. 55° et F. 122° au moyen de l'iodure de méthylmagnésium par la méthode de Zerewitinoff; après vérification de notre mode opératoire sur l'alcool tertiaire F. 88-89° qui sera décrit plus loin (ce qui a donné un dosage théorique) nous avons noté des dégagements respectifs de méthane de 0,5 cm³ et de 1 cm³ à partir de 0,556 g. de chacune des cétones F. 55° et F. 122° (au lieu de 45 cm³ environ pour une forme énolique pure). On ne peut accuser le magnésien d'avoir provoqué une transposition d'une cétone en l'autre car nous verrons plus loin que les magnésiens ne provoquent pas de transposition. L'un de ces corps n'est donc pas une forme énolique.

D. *Les cétones F. 55° et F. 122° sont stéréoisomères.*

Les réactifs classiques du carbonyl ne permettant pas de distinguer les corps F. 55° et F. 122°, nous avons dû tenter des réactions douces: l'hydrogénation de ces corps par le platine en milieu neutre, et l'action des magnésiens. Dans un cas comme dans l'autre ces cétones ont donné des dérivés différents, ce sont donc des stéréoisomères.

1. *Hydrogénation catalytique.*

Cette hydrogénation catalytique au platine en milieu étheré (4 g. de cétone dans 150 cm³ d'éther anhydre et 4 g. de noir de platine) avait pour but de préparer et de comparer les dihexahydrobenzylcyclohexanols; elle a été réalisée soit à la pression atmosphérique soit plus volontiers sous une pression de 40 kg.; pour 10 g. de cétone, la baisse nécessaire de pression était atteinte en 15-20 heures.

a) *Cétone F. 122°.*

Une première opération a fourni une substance F. 78° et un corps F. 73°, une seconde ce corps F. 78° et une substance F. 92°, le corps

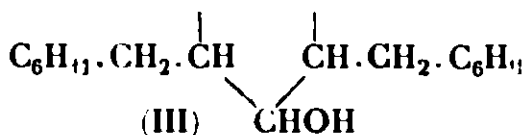
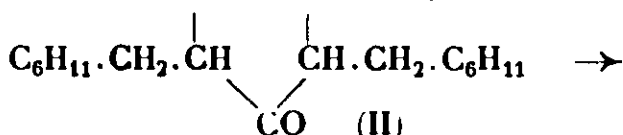
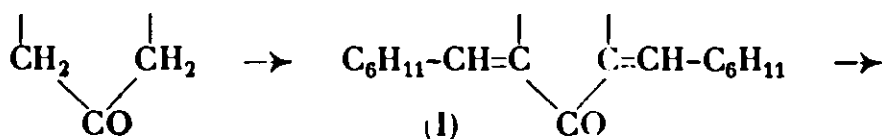
(13) MANNICH et HANCU, *Ber.*, 1906, 39, 1594.

(14) GRIGNARD et collaborateurs, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 23.

(15) *Analyse*. — (C₁₀H₁₄O), th. H 11,73, C 82,76, tr. H 11,84 et 11,68, C 83,02 et 83,20.

F. 78° étant le moins soluble et le corps F. 73° étant de beaucoup le plus soluble des trois.

a. Le corps F. 78 est une α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanone (II) se présentant en petites paillettes; ceci résulte de son analyse (15), du fait qu'elle donne une oxime F. 94-95° (16) et une semicarbazone F. 157° (17), enfin de sa synthèse réalisée de la façon suivante (pour certains détails voir à la fin de ce mémoire); l'aldéhyde cyclohexane carbonique pur (15,7 g.) est mélangé à 8 g. de cyclohexanone et le mélange est additionné de 18 gouttes d'une solution aqueuse de soude à 30 0/0; après deux heures de contact on isole 13,2 g. de dihexahydrobenzylidèncyclohexanone (I) F. 93° (18) (Rendement 67 0/0), longues aiguilles très légèrement jaunâtres (cette diminution de la teinte jaune par rapport à celle de la dibenzylidèncyclohexanone, correspond évidemment à la diminution des accumulations de liaisons doubles conjuguées du fait de l'hydrogénation des noyaux phényle) L'hydrogénation de ce corps F. 93° au nickel n'a donné que la précédente substance F. 78° (II) tandis que l'hydrogénation de ce corps F. 93° sous l'influence du noir de platine a fourni 20 0/0 du précédent corps F. 73° (III) 60 0/0 du précédent corps F. 92° (III) et 20 0/0 d'huiles.



Les corps F. 73° et F. 92° sont les dihexahydrobenzylcyclohexanols III comme il résulte de faits qui seront exposés plus loin et des expériences suivantes: d'abord la réduction de la cétone F. 78° par le sodium et l'alcool absolu donne l'alcool F. 92° avec un rendement de 90 0/0, ensuite la réduction de la cétone F. 78° par des noirs de platine, engendre soit l'alcool F. 92° soit des mélanges des alcools F. 73° et F. 92°. N'ayant, dans nos premiers essais, pu

(16) Rendement 80 0/0 avec 10 mol. de réactifs et excès de 5 0/0 de soude; *Analyse*. — $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{ON}$, tr. II 11,47, C 78,31, th. H 11,47, C 78,69.

(17) Rendement 50 0/0 avec 2,5 mol. de réactifs et léger excès d'acétate de sodium. *Analyse*. — $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{ON}_3$, tr. 11,90, th. 12,1.

(18) WALLACH L. A., 1906, 347, 333. Sur ce corps nous avons pratiqué deux essais rappelant nos expériences sur les combinaisons benzylidéniques:

a) La distillation après chauffage d'une heure à 230-235° sous 11 mm. a fait récupérer 60 0/0 de corps F. 93° à côté d'huiles; b) l'action des rayons ultra-violetes a fait baisser le point de fusion et en 300 heures a donné un vernis devenant pâteux vers 50-60°.

obtenir le corps F. 73° que dans la proportion maxima de 30 0/0 et ce corps étant très difficile à purifier dans tous les solvants usuels, nous avons étudié d'une façon assez complète cette hydrogénation au platine avec l'espoir de trouver des conditions expérimentales plus favorables à la production du corps F. 73°. Opérant soit dans l'éther soit dans l'acide acétique cristallisable, soit dans l'acide acétique additionné d'acide chlorhydrique fumant, soit à la pression ordinaire soit sous 40 kg. de pression, nous n'avons jamais pu améliorer ce rendement de 30 0/0; nous avons cependant constaté que la production de l'alcool F. 73° dépend de l'activité (19) du platine: avec des platines d'activité 11 et 12 minutes, la cétone F. 78° a donné ces mélanges d'alcools contenant 30 0/0 d'alcool F. 73° tandis qu'avec des platines d'activité 15 minutes nous n'avons trouvé que l'alcool F. 92°.

La distillation de 5 g. de la cétone F. 78° à 226° sous 16 mm. après un chauffage d'une demi heure au voisinage du point d'ébullition sous cette pression, a donné 3,7 g. de cétone initiale et 1,2 g. d'une huile légèrement jaune dont il n'a plus été possible d'obtenir de cétone F. 78°: en préchauffant pendant 2 heures, le rendement en huile a été trouvé de 27 0/0. Les échantillons d'huile obtenus dans plusieurs essais, ont été joints et conservés dans le vide pendant dix jours en présence d'un germe de cétone F. 78° sans que se produise une cristallisation. Cette huile est de nature cétonique, fournissant en effet la semicarbazone F. 157° de la cétone F. 78°. Ce produit huileux devait alors être un produit de transposition de la cétone F. 78°; effectivement, en dissolvant 1 g. d'huile dans 30 cm³ d'alcool et additionnant ensuite d'un cm³ de solution chlorhydrique 10 N et portant à 80° pendant une demi-minute, on observe par refroidissement la formation d'un précipité de cétone F. 78° avec un rendement de 50 0/0 à côté d'huiles: celles-ci par le même traitement, redonnent une quantité importante de cétone F. 78°: il semble ici se produire encore un équilibre entre la cétone F. 78° et un stéréoisomère liquide: nous retrouverons cette huile en examinant l'hydrogénation de la cétone F. 55°.

β. Le corps F. 73° est un α,α'-dihexahydrobenzylcyclohexanol III.

Analyse. — (C₁₀H₁₈O) tr. H 12,21, C 81,81 th. H 12,36, C 82,19.

Il est extrêmement soluble dans les solvants usuels: alcool, mélanges hydroalcooliques, alcool méthylique, benzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, éther de pétrole Eb.: 70-100°, éther de pétrole Eb.: 120°. La séparation de cet alcool F. 73° et de l'alcool F. 92° est assez pénible: le mieux est de dissoudre le mélange des deux alcools dans une faible quantité d'éther de pétrole 30-60° et de laisser évaporer très lentement: l'alcool F. 92° se sépare le premier en petits prismes puis apparaît l'alcool F. 73° en aiguilles agglomérées en houppes. On reprend les cristaux d'alcool F. 73° par

(19) L'activité étant mesurée par la méthode de Vavon par le procédé
d'après ces essais on donne les résultats suivants.

l'alcool et rejette les premiers dépôts qui contiennent encore une petite quantité d'alcool F. 92°.

L'oxydation par le mélange chromique fournit la cétone F. 78° ; l'oxydation est assez lente ; il faut chauffer au bain-marie pendant une heure. (Nous nous sommes assurés par un essai spécial que l'acide sulfurique du mélange chromique ne produit pas de transposition de l'alcool F. 73°). Cet alcool F. 73° donne, avec un rendement de 90 0/0, un phényluréthane F. 149° dans l'éther de pétrole à froid en abandonnant pendant huit jours, à côté de 5 0/0 de phényluréthane F. 137° de l'alcool F. 92°. Nous avons essayé enfin de préparer le phtalate acide de cet alcool en opérant dans l'éther bouillant en sodant à l'amidure et faisant agir ensuite l'anhydride phtalique ; nous n'avons pas isolé de phtalate mais l'alcool a été récupéré à l'état d'alcool F. 92° ; il y a donc eu transposition.

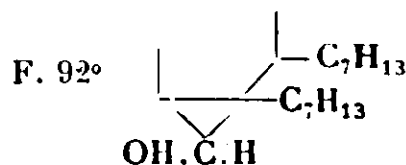
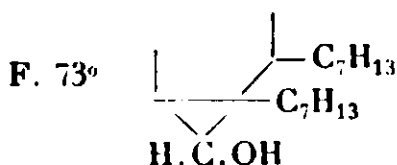
γ . Le corps F. 92° est l' α, α' -dihexahydrobenzylcyclohexanol III stéréoisomère ; ce corps s'obtient par purification dans l'alcool.

Analyse. — Tr. H 12,16, C 82,48.

L'oxydation chromique de cet alcool est nettement plus aisée que celle de l'alcool F. 73° ; une demi-heure de chauffage suffit et l'on n'obtient que la cétone F. 78° ; ici encore nous avons établi que l'acide sulfurique du mélange chromique ne transpose pas l'alcool F. 92°. Cet alcool, tout comme l'alcool F. 73°, dérive donc de la cétone F. 78°. Cet alcool F. 92° donne un phényluréthane F. 137°, et ceci beaucoup plus facilement que l'alcool F. 73° ; au sein de l'éther de pétrole 30-60° la réaction se fait avec un rendement de 90 0/0 en 2 heures.

Analyse. — $C_{17}H_{24}O_2N$ tr. H 10,14, C 78,88 th. H 9,97, C 78,83.

En résumé l'hydrogénation catalytique au platine de l' α, α' -dibenzylcyclohexanone F. 122° donne l' α, α' -dihexahydrobenzylcyclohexanone F. 78° et les alcools issus de ce dernier F. 73° et 92°. La cétone F. 78° (donc la cétone F. 122°) étant dès lors une cétone *cis*, les alcools F. 73° et F. 92° doivent répondre aux configurations suivantes :



b) Cétone F. 55°.

La fixation de 6 mol. d'hydrogène conduisant à un produit liquide, il a fallu en fixer 7 et atteindre un alcool. L'élimination de l'éther de dissolution, à froid, a fourni une huile cristallisant au bout de deux ou trois jours ; malheureusement les cristaux ainsi obtenus sont extraordinairement solubles dans tous les solvants usuels à un tel point que quelques gouttes d'un solvant quelconque suffisent pour dissoudre plusieurs grammes de ces cristaux. Cette

solubilité considérable, bien supérieure à celle de l'alcool F. 73° issu de l'hydrogénation de la cétone F. 122°, nous a empêchés d'avoir un alcool rigoureusement pur ; le mode opératoire que nous avons adopté est le suivant : on laisse cristalliser lentement les huiles provenant de l'hydrogénation ce qui donne de gros cristaux qu'on essore ; un clairsage très rapide à l'éther de pétrole 30-60° laisse des cristaux fondant à 53-55° ; on les redissout dans une très faible quantité d'éther de pétrole 30-60° et abandonne à cristallisation lente. En répétant plusieurs fois ce mode opératoire on obtient un corps cristallisé encore un peu gras au toucher, fondant à 58-61° ; ce produit, dont nous n'avons pu remonter le point de fusion, représente la fraction la moins soluble et aussi la fraction la moins pure comme nous le montrerons plus loin, si bien que nous ne pouvons donner le véritable point de fusion de l' α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanol issu de la cétone F. 55° : nous l'appellerons l'alcool F. 56-58°.

Analyse. — $C_{20}H_{34}O$ tr. H 12,25, C 81,80 th. H 12,36, C 82,19.

Cet alcool si soluble diffère des deux précédents. D'abord ce n'est pas un mélange en proportions définies des alcools F. 73° et F. 12° : la courbe de fusion des deux alcools a montré que le point de fusion le plus bas qu'on puisse observer est 71,5 pour 97 0/0 d'alcool F. 73° ; de plus il donne un phényluréthane différent ; à froid, dans l'éther de pétrole 30-60° cet alcool commence à donner des cristaux au bout de 6 heures d'abandon ; pendant 10 jours leur quantité ne cesse de croître. On obtient un phényluréthane F. 104° avec un rendement de 60 0/0 à côté de 10 0/0 du phényluréthane F. 149° correspondant au précédent alcool F. 73°.

Analyse. — $C_{17}H_{24}ON$ tr. H 10,2, C 78,78 th. H 9,97, C 78,83.

Un autre échantillon de cet alcool fondant à 56-58° au lieu de 58-61° n'a donné que le phényluréthane F. 104° avec un rendement de 65 0/0. Ceci montre évidemment que l'alcool F. 58-61° n'est pas pur : la présence de l'alcool F. 73° dans l'alcool F. 58-61° s'explique très facilement : il est très difficile de purifier la cétone F. 55° et cette dernière doit toujours contenir de 2 à 3 0/0 de cétone F. 122° ; celle-ci est hydrogénée en alcool F. 73° qui, moins soluble que l'alcool F. 56-58°, s'accumule dans les têtes. Enfin ce phényluréthane n'est pas un mélange en proportions définies des phényluréthanes F. 137° et F. 149° car leur diagramme de fusion comporte, comme point de fusion minimum 125° pour 45 0/0 du corps F. 149°. L'alcool F. 56-58° est donc un troisième α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanol.

Effectivement l'oxydation chromique de ce nouvel alcool n'a pas donné la cétone F. 78° mais un liquide huileux ne cristallisant pas par abandon dans le vide (nous avons vérifié que l'acide ne transpose pas l'alcool F. 56-58). Ce liquide fournit l'oxime F. 94° et la semicarbazone F. 157° engendrées par la cétone F. 78° ; ceci laissait pressentir une isomérisation par un acide ; effectivement en chauffant pendant 3 heures au reflux une certaine quantité (2,5 g.) d'huile cétonique dissoute dans l'alcool ordinaire (30 cm³) en pré-

sence d'acide chlorhydrique (2 cm³ d'acide commercial) en quantité correspondant à celle provenant du chl. d'hydroxylamine dans un essai d'oximation, nous avons obtenu 1,9 g. de cétone F. 78° donc avec un rendement de 70 0/0 à côté d'un liquide qui, par le même traitement, a donné presque intégralement la cétone F. 78° : ceci explique la génération des dérivés carbonyliques issus de la cétone F. 78°.

Ces résultats étant identiques à ceux obtenus avec la cétone liquide provenant de la distillation de la cétone F. 78°, il restait à montrer leur identité. Ne pouvant encore, et pour la même raison, préparer les dérivés carbonyliques classiques, nous avons hydrogéné les deux huiles en présence de noir de platine ; toutes deux ont donné le même alcool F. 56-58°. Il y a donc identité des deux huiles et la cétone liquide correspond à l'alcool F. 56-58° comme la cétone F. 78° correspond aux alcools F. 73° et F. 92°.

2. Préparation d'alcools tertiaires (M. M. ANDRÉ).

Pour corroborer les précédents résultats nous avons fait agir des organomagnésiens ; l'iodure de méthylmagnésium n'ayant donné de dérivé solide qu'avec la cétone F. 55°, nous nous sommes adressés au bromure de phénylmagnésium qui a engendré deux alcools tertiaires solides différents tandis que le bromure de benzylmagnésium n'a fourni que des produits liquides.

a) Iodure de méthylmagnésium.

Cétone F. 55°. — L'action de cette cétone, au sein de l'éther suivant le mode opératoire classique, donne lieu à une réaction tumultueuse. Après élimination de l'éther on enlève par oximation la cétone inaltérée (20) et isole un corps qui a fondu à 88-89° par purification dans l'alcool (il se fait aussi des produits huileux) ; dans un essai réalisé sur 60 g. de cétone, le rendement en ce corps F. 88-89° a pu être porté à 88 0/0.

Analyse — (C₂₁H₃₀O) tr. H 9,12 et 9,04, C 85,92 et 85,56 th. H 8,91, C 85,71 (21).

Ce corps est bien un alcool tertiaire et non un α, α' -dibenzylcyclohexanonol stéréoisomère de l'alcool F. 123° précédemment décrit. Après avoir vérifié la facilité d'oxydation de cet alcool F. 123° en la cétone F. 122° par le mélange chromique (cétone engendrée 68 0/0, alcool récupéré 24 0/0) nous avons constaté que l'oxydation chromique du corps F. 88-89° réalisée dans les conditions utilisées pour l'alcool F. 123°, a fourni un peu d'aldéhyde benzoïque et des produits huileux dans lesquels nous avons retrouvé 45 0/0 de matière

(20) Il faut noter que l'élimination ayant été effectuée par la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine et à l'acétate de sodium, nous avons obtenu l'oxime F. 183° alors que dans nos essais d'oximation directe nous n'avons ainsi isolé que l'oxime F. 92° (ou 114°).

(21) Contre H 8,57, C 85,70 pour un alcool secondaire.

première inaltérée sans que nous puissions déceler de produit cétonique. De plus la déshydratation de ce corps F. 88-89° par 4 mol. d'iodure de méthylmagnésium a donné une huile en laissant 87 0/0 de matière première; l'analyse de cette huile a révélé qu'elle était riche en carbure.

Analyse. — ($C_{11}H_{22}$) tr. H 9,12, C 88,40 th. H 8,70, C 91,30.

Cet ensemble de faits nous conduit à penser que le corps F. 88-89° est bien un alcool tertiaire.

Cétone 122°. — Malgré les diverses modifications apportées au mode opératoire classique qui ne nous avait pas donné satisfaction, nous n'avons pu obtenir que des produits liquides dont nous avons extrait par oximation une certaine proportion de cétone F. 122° à l'état d'oxime F. 183° (20).

b) Bromure de phénylmagnésium.

Cétone F. 55°. — Ce magnésien a réagi aussi mal que l'iodure de méthyl magnésium avait donné un bon rendement, bien que nous ayons évidemment tenté diverses modifications du mode opératoire; les 17 opérations effectuées ont fourni une huile: dans 11 cas nous avons retrouvé de 6 à 39 0/0 de cétone F. 122°; dans 10 cas l'huile, au bout d'un temps variable (de 4 jours à 2 mois) a laissé déposer de fines aiguilles très solubles dans l'alcool avec des rendements compris entre 4 et 13 0/0. Après purification dans l'alcool le point de fusion s'est stabilisé à 110°.

Analyse. — ($C_{11}H_{22}O$) tr. H 7,97, C 87,26, th. H 7,92 C 87,64.

La distillation des huiles obtenues en n'utilisant que l'éther comme milieu de réaction, a fourni un abondant dépôt de cétone F. 122° (plus de 50 0/0); le mélange de ce corps et de la cétone F. 122° fond à 97°.

Cétone F. 122°. — Par le mode opératoire classique la cétone F. 122° a donné, avec un rendement de 28 0/0, un corps F. 110-111° après purification dans l'alcool à côté de 55 0/0 de cétone inaltérée; les huiles formées simultanément cristallisent lentement en donnant encore ce corps F. 110-111°. Le mélange de ce corps F. 111° avec la cétone F. 122° fond à 91-96° et celui avec le corps F. 110° issu de la cétone F. 55°, fond à 93-96°; il s'agit donc bien d'une substance nouvelle.

Analyse. — Tr. H 8,10, C 87,80.

L'oxydation chromique de ces deux corps F. 110° et F. 111° ayant fait retrouver la matière première avec un rendement de 95 0/0, nous considérons que ces deux substances sont des alcools tertiaires.

E. Configuration des cétones F. 55° et F. 122° (M. M. ANDRÉ).

Aucune conclusion ne pouvant être dégagée à ce point de vue de l'étude de la conversion des cétones en alcools secondaires, nous avons hydrogéné les oximes en amines.

1. *Oxime F. 183°.*

En milieu alcalin. — La réduction a été faite à raison de 1 g. d'oxime pour 25 cm³ d'alcool isoamylique et de 2 g. de sodium; après élimination de la majeure partie de l'alcool dans le vide et traitement par l'acide acétique on ajoute une solution aqueuse de soude à 10 0/0 jusqu'à prise en masse (à ce moment la neutralité n'est pas atteinte); cette masse d'acétate d'amine est séparée et purifiée par cristallisation dans l'eau bouillante. Après reprise à l'alcool ordinaire on trouve que l'acétate fond à 144° (rendement: 60 0/0).

Analyse. — (C₂₀H₂₃N,CH₃-COOH) tr. H 8,77 et 8,73, C 77,56 et 77,24, N 4,20 et 4,26, th. H 8,62, C 77,87, N 4,13.

Cet acétate, décomposé par un excès de soude en chauffant à 70°, engendre une huile se prenant à l'air en un carbonate F. 57°. Dans le vide sulfurique ou dans le vide en présence de chlorure de calcium, on voit ce corps prendre lentement l'état liquide; ce liquide, mis de nouveau à l'atmosphère, se reprend très lentement en masse. L'analyse du liquide montre qu'il s'agit d'une amine.

Analyse. — (C₂₀H₂₃N) tr. H 9,05, C 85,65, th. H 9,03, C, 86,02.

Le traitement à la soude à chaud n'a pas provoqué d'isomérisation car le produit solide F. 57° aussi bien que l'amine, redonnent l'acétate F. 142°.

En milieu acide. — 5 g. d'oxime dissous dans 160 cm³ d'acide acétique cristallisable sont mis en présence de 3 g. de platine; la fixation d'hydrogène (700 cm³) a donné des huiles brunâtres dont nous n'avons pu extraire ni amine ni sel d'amine. Cette expérience a été réalisée huit fois sans le moindre succès, deux expériences ayant été conduites sous pression.

2. *Oxime F. 114°.*

En milieu alcalin. — Le traitement précédent a donné un acétate F. 163° avec un rendement de 60 0/0.

Analyse. — Tr. N 4,23.

dont la soude a engendré une huile ne se solidifiant pas en 5 mois; cette huile est l'amine correspondante.

Analyse. — Tr. H. 8,99, C 86,20.

Ici encore la soude n'a pas provoqué de transposition car, de cette huile, on fait retour à l'acétate F. 163°.

En milieu acide. — En opérant dans les conditions indiquées à propos de l'oxime F. 183° on aboutit à un acétate d'amine F. 170° dont le mélange avec le corps F. 163° fond à 155-158°.

Analyse. — Tr. H 9,08, C 77,28, N 4,24.

De cet acétate la soude a libéré une amine huileuse se carbona-

tant à l'air libre et reprenant l'état liquide dans le vide : cette huile est évidemment l'amine.

Analyse. — H 9,30, C 85,48.

par l'acide acétique elle régénère l'acétate F. 170°.

F. Remarques au sujet de la préparation de l'aldéhyde cyclohexanecarbonique et de sa condensation avec la cyclopentanone et la cyclohexanone (MM. M. ANDRÉ et A. STRÉBEL).

En vue de ces condensations nous avons étudié la préparation de cet aldéhyde par réaction du chlorure de cyclohexyle et de l'orthoformiate d'éthyle (22) ; nous préciserons les points suivants :

1° Pour réaliser cette réaction il ne convient pas d'employer de trop grandes quantités de matière sans quoi le rendement baisse ; les quantités optima sont les quantités demi-moléculaires, donc 60 g. de chl. de cyclohexyle, 12 g. de magnésium puis 75 g. d'orthoformiate d'éthyle ;

2° Lors de la distillation du produit de réaction, on note deux ralentissements dans l'ascension du thermomètre, le premier à 160-165° l'autre à 210-215° ; les poids des distillats recueillis à ces deux niveaux de température varient dans des proportions considérables d'une condensation à l'autre, mais la somme de ces deux poids reste pratiquement constante. Le rendement moyen pour ce total est 25-30 g. pour une demi-molécule de réactifs soit un rendement de 35-40 0/0 ;

3° L'aldéhyde brut ne convient pas pour la condensation avec la cyclopentanone ou la cyclohexanone, il faut de l'aldéhyde pur. A cet effet on prépare la semicarbazone F. 169-170° (rendement 50 0/0, chauffage 1 heure, 1.1 mol. de réactifs) ; on peut utiliser soit la portion de point d'ébullition 160-165° soit la fraction distillant à 210-215°. L'hydrolyse de cette semicarbazone ne peut être faite par l'acide sulfurique à 10 0/0, ce dernier donnant des masses gommeuses ; il faut hydrolyser par une solution aqueuse d'acide oxalique à 20 g. par litre en entraînant à la vapeur. Si l'on épuise rapidement à l'éther et termine le traitement classique en 48 heures au maximum, on obtient avec un rendement de 95 0/0 un liquide présentant les constantes suivantes : Eb. : 160-161°, $d_{18} = 0,9265$; $n_{18}^D = 1,4510$ à côté de 3 à 5 0/0 d'un produit huileux passant à 213-215°. De plus l'hydrolyse ne doit pas être faite sur plus de 20 à 25 g. de semicarbazone par opération. Ainsi, avec 140 g. de semicarbazone en une seule hydrolyse à l'acide oxalique on ne trouve que 25 g. d'aldéhyde passant de 160 à 163° ; le reste s'étage en fractions successives jusqu'à 220° en laissant même 20 g. d'une huile visqueuse brune. De même si le temps écoulé entre l'hydrolyse de la semicarbazone et la distillation dépasse trois jours, on obtient une plus forte proportion de produit passant à 214° au détriment de la portion distillant à 163° ; cette portion passant à 214° est nécessairement un polymère de l'aldéhyde cyclohexanecarbonique.

Notons enfin que seule la portion d'aldéhyde distillant entre 160 et 163° est susceptible de se condenser avec la cyclopentanone ou la cyclohexanone ; même la portion 165-170° ne donne pins qu'une condensation très lente et très incomplète.

(Faculté des Sciences de Nancy, Laboratoire de Chimie organique.)

N° 9. — Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (9° mémoire); α,α' -dibenzyl- et α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanonea; par MM. R. CORNUBERT, M. DE DEMO, R. JOLY et A. STRÉBEL.

(6.9.1938.)

Ce mémoire décrit les expériences résumées dans le 7° mémoire de cette série en ce qui concerne les corps susvisés.

Une α,α' -dibenzylcyclopentanone a été décrite par Borsche (1) qui l'a obtenue fondant à 47° par hydrogénation de la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° sous l'influence du palladium colloïdal, puis par l'un de nous qui l'a isolée fondant à 37° par hydrogénation catalytique du même corps sous l'influence d'un nickel formique (2).

A. Préparation.

Nous avons préparé ces substances par différents procédés de façon à accroître les chances d'obtention de stéréoisomères :

1° Nous nous sommes naturellement adressés tout d'abord à l'hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° sous l'influence de nickels formiques (3); cette opération

(1) BORSCHÉ, *Ber.*, 1912, 45, 46.

(2) CORNUBERT, *C. R.*, 1930, 190, 440.

(3) Des multiples hydrogénations ont été réalisées avec des catalyseurs nickel ; nous avons noté que les divers formiates, et même un formiate donné, engendrent des nickels de valeur très différente en suivant cependant le même mode opératoire. Le meilleur a pu effectuer 22 opérations successives avec une durée minima de 15 minutes et une durée moyenne de 22 minutes ; un nickel de qualité ordinaire a permis d'effectuer 5 hydrogénations avec une durée minima de 45 minutes et une durée moyenne de 75 minutes. Dans le but d'atteindre des résultats variés nous avons essayé des catalyseurs de natures différentes ; d'abord des nickels formiques enrichis en fer (les précédents en contenaient toujours une petite quantité, puis des cobalts formiques. Ces nickels enrichis en fer (issus d'un formiate vert jaune) ont donné les mêmes résultats que les nickels ordinaires (issus d'un formiate vert bleu) et ont donc engendré le corps F. 39°. Ces formiates ont été préparés suivant les indications données précédemment (*Bull.*, 1930, 47, 321) ; en portant toutefois la quantité d'acide formique aux 5/3 de celle indiquée à cette référence, nous avons obtenu un formiate très pulvérulent. Nous avons également utilisé des cobalts formiques que nous avons

fournit presque toujours l'isomère F. 39° et assez exceptionnellement un mélange des stéréoisomères F. 39° et F. 58°; des cobalts formiques ont également conduit à l'isomère F. 39° (4).

2. L'hydrogénation de la dibenzylidènenecyclopentanone F. 190° par l'amalgame de sodium à 2,5 0/0 a donné des cristaux pour 60 0/0 et une huile pour 40 0/0; dans une première expérience les cristaux étaient formés essentiellement par l'isomère F. 58° et ne contenaient qu'une petite quantité d'isomère F. 39°; dans une deuxième ils étaient constitués uniquement par l'isomère F. 58°.

3° La benzylation de la cyclohexanone nous ayant fait isoler un corps tout à fait particulier (5), nous avons également benzylé l' α -benzylcyclopentanone pour atteindre éventuellement un produit similaire; évidemment ce dérivé cyclohexanique n'avait été ainsi obtenu qu'avec un rendement de 1 0/0 et l'alcoylation des cyclopentanones se fait encore plus dissymétriquement que celle des cyclohexanones (6); il fallait cependant tenter l'essai qui ne nous a fourni qu'un résultat négatif (7).

4. L'isomère F. 58° ne s'obtenant guère que par hydrogénation de la combinaison dibenzylidénique F. 190° à l'amalgame de sodium, et ce mode opératoire n'étant pas d'une grande commodité, nous avons cherché à passer du corps F. 39° au corps F. 58°; deux expériences préliminaires nous ont montré que ce passage est possible :

a) Le chauffage du corps F. 39° avec une solution diluée d'éthylate de sodium à 155-165° a donné 30 0/0 de dibenzylcyclopentanone F. 58° à côté de 30 0/0 de dibenzylcyclopentanol F. 60°, de 0,5 0/0 de

préparés de la même façon que les nickels à partir du nitrate pur du commerce. Ce formiate, de teinte rouge carmin, a été desséché dans le vide à 170° puis décomposé (il se décompose à 285-290°). Les hydrogénations ont été réalisées également au sein de l'alcool à la température de 70° environ; l'hydrogénation totale a encore fourni le corps F. 39°, la semihydrogénation a engendré la benzylidènebenzylcyclopentanone F. 129° et une petite quantité du trimère F. 240°; mais tous ces cobalts ont hydrogéné plus lentement que les nickels. Ici encore les différents nitrates ont donné des formiates de qualité moyenne variable; avec l'un d'eux la fixation d'hydrogène n'a commencé qu'après 3 heures d'agitation; la semihydrogénation ainsi réalisée a fait isoler 20 0/0 de dibenzylcyclopentanone F. 58° à côté des corps F. 129° et 240°. Pour tous détails consulter la thèse de M. De Demo, Nancy, 1934.

(4) Nous rappellerons que l'hydrogénation catalytique de la benzylidènebenzylcyclopentanone F. 129° conduit aussi à l'isomère F. 39°; voir *Bull. Soc. Chim.* 1938, 5, 535.

(5) Ayant la composition d'une dibenzylcyclohexanone et fondant à 103°; voir les mémoires 7 et 8.

(6) *Bull. Soc. Chim.* 1931, 49, 1262.

(7) Nous décrirons rapidement quelques expériences faites en vue de la préparation de l' α -benzylcyclopentanone. Pour l'isoler nous avons benzylé l'éther de Dieckmann suivant le mode opératoire adopté par nous pour la méthylation (*Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 301); la benzylation s'effectue avec un rendement de 90-95 0/0 et est très exothermique; si l'on ne prend pas de précaution pour empêcher la température de s'élever, on obtient le benzyladipate d'éthyle par coupure; dans le

dibenzylcyclopentanol F. 127° et de 0,5 0/0 d'un corps F. 58-60° qui ne peut être que le troisième dibenzylcyclopentanol possible et que de nouveaux essais identiques ne nous ont pas permis de retrouver, enfin de 25 0/0 d'une huile dont nous avons pu extraire des cristaux de dibenzylcyclopentanol F. 60° impur.

b) Le chauffage du corps F. 39° dans l'acide acétique cristallisable en présence d'un peu d'acide chlorhydrique à la température de 160°, a engendré l'isomère F. 58° à côté de résines.

Finalement nous avons préparé les quantités nécessaires des deux isomères en utilisant les modes opératoires suivants :

1° Préparation de l'isomère F. 39°.

L'isomère F. 39° se prépare par hydrogénation catalytique de la dibenzylidèncyclopentanone F. 190° (10 g.) sous l'influence de nickels formiques au sein de l'alcool (150 cm³) à la température de 70° environ ; les solutions alcooliques provenant de plusieurs essais sont jointes et traitées simultanément ; on chasse les deux tiers de l'alcool et laisse cristalliser la dibenzylcyclopentanone par refroidissement ; mais il arrive un moment où des huiles apparaissent. Après 140 hydrogénations nous avons ainsi recueilli 400 g. d'une huile jaune d'odeur forte qui n'a pas cristallisé spontanément. Le fractionnement de ce liquide a fait isoler 30 cm³ d'alcool présentant une odeur marquée de benzaldéhyde, puis une huile jaunâtre distillant à 245-250° sous 30 mm. ; après quelques heures d'abandon et sans amorçage, elle s'est prise en l'isomère F. 39° dont il a été obtenu 300 g. ; le rendement en ce corps est ainsi pratiquement théorique.

Analyse. — (C₁₉H₂₀O) tr. H 7,61, C 86,46, th. H 7,57, C 86,86.

Ce n'est qu'exceptionnellement que nous avons obtenu un mélange d'isomères F. 39° et F. 58° ; dans ce cas, plus que jamais, il ne faut faire que des cristallisations lentes, sans quoi tout se prend en masse sans modification du point de fusion. Les deux dibenzylcyclopentanones sont en effet très solubles dans l'alcool ; elles sont également très solubles dans le chloroforme et le ben-

cas contraire on isole le benzylcyclopentanone carbonate d'éthyle. (*Analyse.* — (C₁₉H₂₀O₂) th. H 7,32, C 73,17, tr. H 7,37 et 7,36, C 73,33 et 73,16). Rendement : 75 0/0.

Cet éther de Dieckmann benzylé a été saponifié par la potasse alcoolique ; le rendement en acide a été presque théorique ; l'acide benzyladipique, après recristallisation dans l'eau bouillante, s'est présenté en paillettes brillantes F. 118°. *Analyse.* — (C₁₉H₂₀O₄) tr. H 6,84, C 65,97, th. H 6,78, C 66,10.

La cyclisation de l'acide benzyladipique (25 g.) a été réalisée par la méthode de Blanc à l'anhydride acétique (50 g.) par chauffage à 155° au bain de paraffine de façon à éliminer en deux heures l'acide acétique formé ; on a ensuite maintenu le chauffage pendant le même temps. Après le traitement classique on a isolé l' α -benzylcyclopentanone avec un rendement de 80 0/0 ; elle a présenté les constantes suivantes : Eb₁₀ : 151°,5, $d_{20} = 1,0346$, $n_D^{20} = 1,5312$. R. M. tr. 52, th. 51,8.

zène, mais sont moins solubles dans l'éther de pétrole de point d'ébullition 60-80°.

2. Préparation de l'isomère F. 58°.

La cétone F. 58° a été préparée par transposition de l'isomère F. 39°; l'expérience nous a montré que cette isomérisation est également possible sous l'influence de la soude. Après différents essais notre choix s'est porté sur cette dernière pour les raisons suivantes : 1° l'acide chlorhydrique transforme trop lentement; 2° l'éthylate de sodium a tendance à donner des masses visqueuses; de plus quand on veut travailler sur 20 g. au lieu de 5, on trouve surtout des huiles incristallisables. La soude est donc le meilleur réactif isomérisant à la condition toutefois d'employer une solution suffisamment concentrée; des essais systématiques nous ont conduits au mode opératoire suivant : on prépare une solution alcoolique de soude N/5; on y dissout le corps F. 39° à raison de 1 g. dans 10 cm³ de solution alcaline, abandonne et essore le premier dépôt au bout d'une heure à une heure et demie (c'est le plus important de tous); après quinze heures de contact on essore le deuxième dépôt; le dernier s'obtient après élimination partielle du solvant. Tous ces cristaux représentent l'isomère F. 58° à des degrés de pureté de plus en plus faibles; par recristallisation lente dans l'alcool on obtient l'isomère F. 58° à l'état de pureté.

Analyse. — C₁₃H₂₀O tr. 7,20, C 86,08, th. 7,57, C 86,36.

Le rendement est excellent.

B. Equilibres entre les isomères F. 39° et F. 58°.

En plus de l'acide chlorhydrique, de l'éthylate de sodium et de la soude nous avons observé que l'acide acétique peut isomériser la cétone F. 39° en cétone F. 58°. Avec les trois premiers réactifs nous avons noté la production d'un équilibre, naturellement susceptible d'être atteint au départ de la cétone F. 58°; nous n'avons pas étudié cet équilibre sous l'influence de l'acide acétique. La chaleur provoque encore cette isomérisation, également avec production d'un équilibre.

Il faut noter de plus que la cétone F. 39° se transpose spontanément mais lentement en la cétone F. 58°. L'échantillon de l'isomère F. 39° préparé par l'un de nous en 1929 (2) fondait à 49-51° à la fin de 1937; il en a été alors extrait 3,7 g. de cétone F. 58° à côté de 0,7 g. de cétone F. 39° et de 1,2 g. d'huiles.

Pour l'étude de cet équilibre nous avons séparé les isomères par cristallisation fractionnée dans l'alcool; la chose est parfaitement possible car nous avons pu déceler 1 0/0 de l'une des cétones à côté de 99 0/0 de l'autre, mais la différence des solubilités est moins marquée que dans le cas des cyclohexanones correspondantes et deux tours au moins de cristallisations fractionnées sont nécessaires, encore ne peut-on pas toujours amener les points de fusion

aux valeurs théoriques. Il est alors nécessaire d'utiliser le diagramme de fusion ; ce dernier appelle les observations suivantes (8) : a) dans un mélange contenant 2 0/0 du corps F. 39° on peut déceler ce dernier par l'abaissement de un degré de la température de fusion ; b) dans les mélanges riches en corps F. 39°, contenant moins de 10 0/0 de cétone F. 58°, la fusion ne peut être réellement distinguée de celle du corps F. 39° pur ; c) dans les mélanges contenant de 10 à 30 0/0 de cétone F. 58°, on peut déceler cette dernière, mais à la condition d'opérer attentivement (9).

Action de la soude.

La cétone F. 39° ou F. 58° est dissoute à froid à raison de 5 g. dans 50 cm³ d'une solution alcoolique de soude à 8 g. par litre ; après un abandon de 36 heures à la température ordinaire, on élimine l'alcool sous vide de façon à ne pas chauffer ; l'ensemble des cristallisations a donné finalement :

Cétone F : 39 (5 g.)		Cétone F : 58 (3 g.)	
4 g.	t (10) : 57°	2,5 g.	t (10) : 57°
0,4	56	0,05	42
0,1	39	0,2	39
0,25	37-38	0,05	37-38
Soit cétone F : 39 9 0/0		Soit cétone F : 39 10 0/0	
58 91		58 90	

Action de l'éthylate de sodium.

La cétone en expérience est dissoute à froid à raison de 5 g. de cétone dans 100 cm³ d'alcool absolu contenant 5 g. de sodium. Le premier dépôt est essoré après 3 jours d'abandon à la température ordinaire ; on neutralise le filtrat par l'acide acétique, chasse progressivement l'alcool sous vide, recueille ainsi deux autres dépôts et il reste finalement des huiles très visqueuses. Après des recristallisations nous avons isolé :

Cétone F : 39 (5 g.)		Cétone F : 58 (3 g.)	
1 g.	t (10) : 57	1,1	t (10) : 57
0,9	57	0,4	56
0,7	56	0,05	43
0,1	42	0,15	39
0,25	39	0,8	huiles
1,5	huiles		

Les portions cristallisées provenant de chaque cétone correspondant à des pourcentages identiques : 86 0/0 de cétone F. 58° dans le cas de la cétone F. 39° et 84 0/0 dans le cas de la cétone F. 58°.

(8) Pour tous détails, consulter la thèse de M. Joly, Nancy 1938.

(9) Cette nécessité d'une grande quantité de cétone F. 58° pour atteindre un point de fusion nettement différencié de celui de la cétone F. 39° pure, nous avait échappé tout d'abord et nous a conduits initialement à des conclusions erronées.

(10) Ces températures sont des températures de clarté.

les huiles ont été jointes et abandonnées à basse température. Au bout de 4 jours il en a été extrait 1,7 g. de cristaux fondant à 50° dont il a été séparé 1,4 g. de cétone F. 58° et 0,2 g. de cétone F. 39°. Si l'on admet que les 0,6 g. d'huile restante sont constitués uniquement par la cétone F. 39° ce qui n'est certainement pas rigoureusement exact, on trouve alors que l'équilibre comporte :

Cas de la cétone:	F : 39	22,5 0/0	F : 39	et	77,5 0/0	F : 58
—	58	23			77	

Nous ne pouvons donc préciser ici définitivement la valeur du pourcentage à l'équilibre (celui de la cétone F. 58° est compris entre 77 et 85), mais ce que nous pouvons affirmer c'est qu'ici encore il y a production d'un équilibre.

Action de l'acide chlorhydrique.

Par 5 g. de cétone on emploie 100 cm³ d'alcool absolu et 8 cm³ d'acide chlorhydrique commercial. On abandonne pendant trois jours et élimine ensuite alcool et acide dans le vide sans chauffer. Nous avons ainsi obtenu :

Cétone F. : 39 (5 g.)		Cétone F : 58 (3 g.)	
1,5 g.	t (10) : 57	0,6	t (10) : 57
0,2	39-40	0,3	56
0,5	37-38	0,3	39-40
2,5	38	1,6	37-38

Soit cétone F : 39	65,5 0/0	67 0/0
—	58	34,5
		33

Action de l'acide acétique.

A une solution de 5 g. de l'une ou l'autre cétone dans 100 cm³ d'alcool, on ajoute 1,4 g. d'acide acétique cristallisable et abandonne à la température ordinaire pendant 5 heures. On neutralise alors au carbonate de sodium et chasse partiellement l'alcool dans le vide. Avec la cétone F. 39° nous avons isolé des cristaux (0,8 g.) fondant à 56° après purification à côté de 1,7 g. de matière première et d'huiles ; la cétone F. 58° a fourni 4,7 g. de matière fondant entre 54 et 57°. Cette action de l'acide acétique à froid exigeait une expérience dans les conditions de préparation des oximes et des semicarbazones : à une solution de 2,5 g. de l'une ou l'autre cétone dans 50 cm³ d'alcool, on ajoute 0,7 g. d'acide acétique et chauffe au reflux pendant 5 heures ; à ce moment on neutralise. Dans le cas du corps F. 39° on a recueilli 1 g. de cristaux fondant à 50° (à 55° après purification), le reste étant constitué par une huile incristallisable ; dans le cas du corps F. 58° nous avons isolé 2 g. de matière première inaltérée et des huiles. L'acide acétique transpose donc les α,α' -dibenzylcyclopentanones ce que l'on n'observe pas avec les cyclohexanones correspondantes.

Action de la chaleur.

La simple distillation de ces cétones qui passent aux environs de 250° sous 30 mm., transpose partiellement l'un ou l'autre isomère. Pour l'observation et le calcul de l'équilibre nous avons chauffé sous vide pendant 30 minutes à ébullition naissante puis distillé. Le distillat cristallisé a été repris par l'alcool et la solution a été traitée comme précédemment ; il a été ainsi obtenu :

Cétone F : 39 (5 g.)			Cétone F : 58 (5 g.)		
0,7 g.	t (10) :	56-57	0,8 g.	t (10) :	56-57
0,3		50	0,2		45
3,5		37	3,5		37-38
Soit cétone F : 39		78 0/0			78 0/0
—	58	22			22

Recherche de la zone thermique de stabilité. — Il devenait nécessaire de déterminer le seuil d'isomérisation des cétones, plus exactement la température au-dessous de laquelle l'isomérisation est suffisamment faible pour autoriser la préparation de dérivés sans craindre de transposition du fait de la chaleur. Un chauffage d'une heure à 150° convertit le corps F. 58° en le corps F. 39° ; à 100° la vitesse de transformation est beaucoup plus faible mais les quantités transformées sont d'autant plus grandes que le nombre d'heures de chauffage est plus grand. Il devenait alors nécessaire d'opérer à la température d'ébullition de l'alcool, milieu de préparation des oximes et des semicarbazones. Nous avons observé qu'un chauffage de 6 heures dans l'alcool bouillant au reflux, transforme 10 0/0 de cétone F. 58° ; dans le même temps la transposition est de 15 0/0 en milieu benzénique. L'action de la chaleur intervient donc à 80° si l'action se prolonge ; elle n'intervient pas si l'on se contente de dissoudre pour cristallisation.

Action du rayonnement ultra-violet.

Après un mois d'irradiation par une lampe Ultrazol Philips, la cétone F. 39° était convertie en une masse légèrement huileuse, la cétone F. 58° n'avait pas subi la moindre modification.

C. Les cétones F. 39° et F. 58° sont des stéréoisomères.

Comme il fallait s'y attendre d'après ce qui précède, ces cétones nous ont donné les mêmes dérivés carbonyliques : oxime, semicarbazone, alcool secondaire en milieu alcalin, combinaison tétrahydropyronique.

Oxime. — En solution éthylique ou méthylique la cétone F. 39° engendre une oxime F. 140°.

Analyse. — (C₁₉H₂₁ON) tr. H 7,76, C 81,58, N 4,75, th. H 7,52, C 81,72, N 5,0.

Nous avons fait réagir ou bien le sel de Crismer ou bien le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de divers neutralisants de

l'acide chlorhydrique : soude en quantité théorique, carbonate de sodium en léger excès, ou simultanément acétate de sodium et carbonate de calcium. Avec la cétone F. 58° les mêmes essais ont donné la même oxime. De très bons rendements ont été atteints en opérant de la manière suivante : 1 g. de cétone F. 39° (1 mol.) dissous dans 20 cm³ d'alcool, est chauffé au reflux pendant 8 heures en présence de 1,35 g. (5 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 1 g. de carbonate de calcium (5 mol. + 5 0/0); ou bien encore on chauffe la cétone F. 58° avec les quantités bimoléculaires de réactifs dans l'alcool au reflux pendant 6 heures; le rendement est de 90 0/0.

Semicarbazone. — 1 g. de cétone en solution alcoolique est chauffé au reflux pendant 5 heures avec la quantité correspondante d'acétate de sodium et de chlorhydrate de semicarbazide. On obtient une semicarbazone F. 166°.

Analysc. — (C₁₀H₁₁ON₂) tr. 12,6, th. 13,1.

Alcool secondaire en milieu alcalin. — 2,5 g. de cétone sont dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu et traités par 2,5 g. de sodium. La cétone F. 39° a donné 0,45 g. d'alcool F. 60° et 0,45 g. d'alcool F. 127°, puis un mélange de cétone inaltérée et d'alcool F. 60° dont on a isolé 0,35 g. de cétone à l'état de semicarbazone; finalement il a été obtenu 0,3 g. d'huile qui a cristallisé lentement. La cétone F. 58° a engendré 0,4 g. d'alcool F. 60° et 0,6 g. d'alcool F. 127°; on a encore extrait 0,35 g. de cétone n'ayant pas réagi (à l'état de semicarbazone) et 0,2 g. d'huiles.

Analyses. — Alcool F. 60°, tr. H 8,32, C 85,80; Alcool F. 127°, tr. H 8,05 C 85,27, th. p. C₁₁H₁₃O H 8,27, C 85,71.

Combinaison tétrahydropyronique. — 1 mol. de cétone est condensée avec 2 mol. de benzaldéhyde sous l'influence de l'acide chlorhydrique dissous à saturation en refroidissant à - 15°; après une nuit de contact, on trouve le mélange pris en masse; le rendement en combinaison tétrahydropyronique F. 203° est de 98 0/0 dans chaque cas.

Analyse. — (C₂₂H₂₀O₂) tr. H 6,99, C 86,17, th. H 6,55, C 86,46.

Ces différents dérivés ne permettant pas de distinguer les cétones F. 39° et F. 58°, nous avons tenté des préparations de dérivés excluant toute élévation de température et la présence de réactifs isomérisants : l'hydrogénation catalytique des groupes phényle et la transformation en alcools tertiaires par les magnésiens.

1. Hydrogénation catalytique.

Cette transformation des dibenzylcyclopentanones en dihexahydrobenzylcyclopentanones ne pouvait être réalisée que sous l'influence du platine. A la température ordinaire et sous la pression ordinaire les platines que nous avons préparés ne nous ont pas

permis de fixer la moindre trace d'hydrogène : nous avons été obligés de travailler sous pression en opérant de la manière suivante : 10 g. de cétone sont dissous dans 100 cm³ d'éther anhydre on ajoute 2 g. de noir de platine et agite pendant 8 heures sous une pression de 40 kilogs d'hydrogène. Il y a alors intérêt à séparer le platine et à le laisser s'aérer pendant quelques jours avant de le faire retravailler ; ces catalyseurs platine se fatiguent en effet beaucoup plus vite sous pression qu'à la pression ordinaire ; 8 g. de catalyseur sont donc divisés en fractions de 2 g. qu'on fait ainsi travailler tous les 4 jours. La baisse de pression journalière a été de 15, puis 7, enfin de 5 kg. On obtient ainsi une huile qui cristallise plus ou moins vite mais incomplètement.

La cétone F. 39°, dans cinq essais consécutifs a donné des cristaux fondant à 81° après purification dans l'alcool ; les huiles formées simultanément ont été réhydrogénées à maintes reprises ce qui a toujours fourni le corps F. 81°. Cette hydrogénation est difficile et conduit à des produits dont la purification est délicate à cause de leur grande solubilité dans tous les solvants usuels. A partir de 50 g. de cétone F. 39° nous avons obtenu 10 g. de corps F. 81° pur.

La cétone F. 58°, dans quatre cas, a fourni une substance F. 72-73°. Les huiles restantes, également abondantes, ont été réhydrogénées de nombreuses fois ; elles ont toujours donné le corps F. 72-73°. Ici encore la purification est difficile à cause de la grande solubilité dans les solvants ; à partir de 40 g. de cétone F. 58° il a été obtenu 10 g. de corps F. 72-73°. Mais une cinquième opération a conduit à une substance F. 58° ; les huiles restantes ont cristallisé lentement par abandon.

Corps F. 58°.

Ce corps est évidemment différent de la matière première ; leur mélange fond à 45-47° ; il est également différent du corps F. 63-64° dont il sera fait mention plus loin car ce nouveau mélange fond à 44°.

Analyse. — Tr. H 12,29, C 82,04 : dihexahydrobenzylcyclopentanone, C₁₆H₃₂O : H 11,6, C 82,61 ; dihexahydrobenzylcyclopentanol C₁₆H₃₄O : H 12,23, C 82,01.

Surtout d'après la teneur en hydrogène il faut conclure à la nature alcoolique de ce corps F. 58° dont malheureusement nous n'avons pu obtenir de phényluréthane.

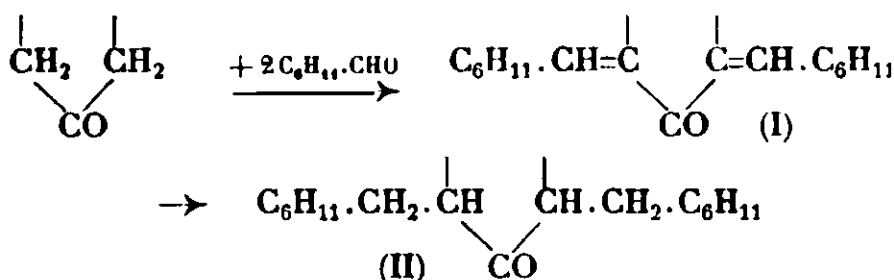
Corps F. 81°.

L'analyse de ce corps fait au contraire penser à une cétone :

Analyse. — Tr. H 11,60, C 82,60.

Pour l'établir d'une façon sûre nous en avons fait la synthèse par une autre voie et avons également préparé des dérivés carbonyliques.

Une α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanone devait être obtenue par hydrogénation catalytique au nickel de la dihexahydrobenzylidèncyclopentanone préparable par condensation de l'aldéhyde hexahydrobenzoïque et de la cyclopentanone; les nombreux nickels utilisés par nous n'ont jamais hydrogéné que les liaisons doubles de ce type mais pas le carbonyle des cétones semicycliquement non saturées en α et α' :



Après des essais systématiques ayant pour but de trouver le meilleur agent de condensation, nous avons adopté le mode opératoire suivant : à 2,5 g. d'aldéhyde *pur* (2 mol.) on ajoute 1,9 g. de cyclopentanone (1 mol.) et condense en présence de 0,2 g. de sodium dissous dans 10 cm³ d'alcool méthylique. La prise en masse s'effectue en moins d'une minute; on essore après une demi-heure de contact sans précipiter par l'eau. Il n'y a pas avantage à abandonner le produit trop longtemps car il subit une altération se manifestant par une coloration jaune qui s'accroît progressivement. Après concentration de la solution alcoolique filtrée, on isole des cristaux identiques aux premiers. Le rendement est de 75-80 0/0; la purification dans l'alcool conduit à un corps blanc F. 123° qui est le produit cherché I.

Analyse. — (C₁₉H₂₈O) tr. H 10,38, C 83,38, th. 10,31, C 83,82.

Ce corps, soluble dans les solvants usuels, jaunit rapidement sous l'influence de la lumière ou d'un rayonnement ultra-violet : après un mois d'irradiation par une lampe Ultrasol, le produit suite à 85° et fond à 90-100°.

Une première hydrogénation par un nickel formique à 75° à la pression ordinaire en solution alcoolique a fourni le corps F. 81°; une deuxième hydrogénation identique a conduit à des cristaux F. 63-64° que nous étudierons plus loin.

Dérivés carbonyliques du corps F. 81°.

Ce corps donne une oxime; 1 g. de cétone dissous dans 100 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'eau traité par 0,7 g. de chl. d'hydroxylamine et 0,8 g. d'acétate de sodium, engendre, après 12 heures de reflux, une oxime F. 90° (0,6 g.).

Analyse. — (C₁₉H₂₈ON) tr. 5,02, th. 4,81.

Un essai d'obtention d'alcool secondaire a conduit à un résultat inattendu; le traitement de la cétone F. 81° par le sodium et l'al-

cool absolu a fourni un corps F. 63-64° après purification dans l'alcool, identique à celui provenant de l'hydrogénation de la dihexahydrobenzylidèncyclopentanone; il devait dès lors être de nature cétonique. Cette transformation de la cétone F. 81° en une cétone F. 63-64° ne pouvait être due qu'à l'éthylate de sodium; en effet, en faisant agir l'éthylate de sodium dans les conditions de la réduction, on retrouve ce corps F. 63-64°; pour cela on dissout 1 g. de cétone F. 81° dans une solution de 0,5 g. de sodium dans 20 cm³ d'alcool; on chauffe au début et abandonne à soi-même pendant une demi-heure. On trouve alors 0,15 g. de cétone F. 73° impure (issue de la dibenzylcyclopentanone F. 58°), puis 0,7 g. de corps F. 63-64°.

L'acide chlorhydrique produit la même transformation en ce corps F. 63-64°; on dissout 0,3 g. de corps F. 81 dans 20 cm³ d'alcool, ajoute 1 cm³ d'acide chlorhydrique commercial, chauffe au bain-marie pendant un quart d'heure et abandonne pendant 4 heures à la température ordinaire; le rendement est théorique. Par contre l'acide acétique dans les conditions de préparation de la précédente oxime, n'altère pas le corps F. 81°.

Enfin le corps F. 81° a été soumis à une distillation sous 20 mm. après chauffage d'une heure et demie dans le vide. 5 g. de corps ainsi traité, ont donné 0,8 g. de cétone F. 81° inaltérée et 3,8 g. de cétone F. 63-64° à des degrés variés de pureté; la transformation en cétone F. 63-64° est donc très importante.

Corps F. 73-74°.

Ce corps est une dihexahydrobenzylcyclopentanone d'après son analyse (tr. H 11,73, C 82,83) et d'après ses réactions. D'abord il engendre une oxime: 1 g. dissous dans 40 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'eau, traité par 0,7 g. de chl. d'hydroxylamine et 0,8 g. d'acétate de sodium, donne, après un reflux de 6 heures et traitement habituel, 0,6 g. d'une oxime F. 126° par purification dans l'alcool (à côté de 0,1 g. d'oxime F. 90-91° issue de la cétone F. 81°).

Analyse. — Tr. N 5,15, th. 4,8.

Ensuite, de la même façon que pour le corps F. 81°, un essai de réduction au sodium et à l'alcool absolu, a fourni le précédent corps F. 63-64° pour 80 0/0 à côté d'une petite quantité d'huiles. Ici encore l'éthylate est responsable de cette transformation; en effet 1 g. de corps F. 73-74°, dissous dans 20 cm³ d'alcool absolu contenant 0,5 g. de sodium et abandonné pendant une demi-heure en chauffant légèrement au début fournit 0,35 g. de matière première inaltérée et 0,65 g. de corps F. 63-64°. L'acide chlorhydrique provoque également la transformation du corps F. 73-74° en le corps F. 63-64° avec un excellent rendement. De même la distillation du corps F. 73° après une heure et quart de chauffage dans le vide, le convertit en ce corps F. 63-64°.

Corps F. 63-64°.

Cette substance, issue des deux cétones F. 73° et F. 81°, n'est pas leur forme énolique commune ; l'iodure de méthylmagnésium agissant sur le corps F. 64° au sein de l'oxyde d'amyle, doit donner un dégagement de méthane s'il s'agit d'une forme énolique ; or le dégagement est insignifiant.

Son analyse montre qu'il répond encore à la formule d'une dihexahydrobenzylcyclopentanone :

Analyse. — Tr. N 11,6, C 82,61.

C'est effectivement une cétone car l'hydroxylamine agit sur lui ; 1 g. de cétone a donné soit à la soude soit à l'acétate de sodium : 0,55 g. d'oxime F. 126°, 0,3 g. d'oxime F. 90° et 0,3 g. d'un mélange de ces oximes fondant à 100-105° (ce mélange correspond sensiblement à 50 0/0 de chaque constituant). Ces expériences conduisent à penser que le corps F. 63-64° a engendré 60 0/0 d'oxime F. 126° et 40 0/0 d'oxime F. 90°, c'est-à-dire qu'il est constitué par 60 0/0 de cétone F. 73° et 40 0/0 de cétone F. 81° s'il n'y a pas d'isomérisation.

La fixité du point de fusion faisait penser à un mélange particulier des cétones F. 73° et F. 81° ou à un composé défini. Le diagramme de fusion de ces cétones nous a montré que le point de fusion minimum est de 62-62°,5 (clarté à 63-64°) pour 45 0/0 de corps F. 81° environ et que le mélange de ce mélange à 45 0/0 de cétone F. 81° et du corps F. 63-64° fond à la même température (11). Le corps F. 63-64° est donc un mélange de 45 0/0 de cétone F. 81° et de 55 0/0 de cétone F. 73° et paraît constituer une solution solide. Ce résultat est en harmonie avec l'oximation et explique l'obtention du corps F. 63-64° à partir de l'une ou l'autre cétone F. 73° ou F. 81° soit en présence de certaines substances soit par distillation ; il y a production d'un équilibre.

2. Action des organomagnésiens.

Nous avons essayé l'action de l'iodure de méthylmagnésium et celle du bromure de phénylmagnésium, ce dernier nous ayant donné des résultats intéressants dans le cas des cétones cyclohexaniques correspondantes ; malheureusement le bromure de phénylmagnésium ne nous a fourni ici que des liquides visqueux.

L'iodure de méthylmagnésium provenant de 6 g. d'iodure de méthyle a été additionné de 10 g. de cétone ; le reflux de l'éther a été maintenu pendant 6 heures. La cétone F. 39° a ainsi produit un alcool tertiaire F. 121-122°

Analyse. — ($C_{10}H_{14}O$) tr. H 8,73, C 85,82, th. H 8,57, C 85,66.

à côté de produits huileux : avec la cétone F. 58° nous avons retrouvé ce dernier corps à côté d'huiles inscristallisables.

(Faculté des Sciences de Nancy.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 10. — Sur les alcaloïdes de *Salsola Richteri* 4^e mémoire. Sur quelques propriétés de la salsolidine; par N. PROSKOURNINA et A. ORÉKHOFF.

(5.9.1938.)

La salsolidine optiquement active, $C_{12}H_{17}NO_2$, isolée de *Salsola Richteri*, est susceptible d'exister sous deux formes réciproquement transformables, fusibles respectivement à 47-48° et à 71-73°. La distillation dans le vide donne la forme fusible à 47-48°, tandis que la cristallisation dans l'eau conduit à la forme fusible à 71-73°.

Nous avons décrit dans notre précédent mémoire (1) l'alcaloïde salsolidine, extrait de la Chenopodiacee *Salsola Richteri* et nous avons montré qu'il possède la constitution d'une méthyl-1 diméthoxy-6.7 tétrahydro-isoquinoléine.

Peu de temps après MM. E. Späth et F. Dengel (2) ont fait paraître un travail dans lequel ils décrivent la synthèse de la salsolidine et son dédoublement en antipodes optiques.

En comparant les propriétés de la salsolidine synthétique, décrites par Späth et Dengel, à celles que nous indiquons pour l'alcaloïde naturel, on constate quelques écarts assez considérables. C'est ainsi que S. et D. signalent pour la salsolidine active F. 47°, 5-48°, 5, tandis que nous avons trouvé que cette base cristallise dans l'eau avec 2 mol. de H_2O et fond à 60-61°; desséchée dans le vide, elle perd son eau de cristallisation et fond alors à 71-73°. S. et D. signalent en outre que le pouvoir rotatoire de la salsolidine synthétique ($[\alpha]_D = \pm 59^\circ, 7$) est plus élevé que celui que nous avons trouvé pour la base naturelle (soit $+52^\circ, 9$ et $-53^\circ, 5$). Un écart encore plus grand s'observe dans le cas de la salsolidine racémique pour laquelle S. et D. trouvent F. 53-53°, 5 tandis que nous avons décrit ce corps comme fondant à 117-119°.

Il faut toutefois remarquer que la méthode de purification, employée par S. et D., diffère de celle, dont nous nous sommes servis: tandis que nous purifions notre alcaloïde par cristallisation dans l'eau, S. et D. le distillent dans le vide.

En présence de ces divergences, nous nous sommes vus obligés de revoir encore une fois les données expérimentales, concernant les propriétés de ces corps.

Cette vérification expérimentale nous a montré que, conformément à nos indications antérieures, la *l*-salsolidine, cristallisée dans l'eau et contenant 2 mol. de H_2O , fond à 60-61° et se transforme, par dessiccation dans le vide, en forme anhydre F. 71-73°. Pour plus de sûreté nous avons refait l'analyse complète de cette base et nous avons obtenu des résultats concordant exactement avec la formule $C_{12}H_{17}NO_2$.

En soumettant cette *l*-salsolidine (F. 71-73°) à une distillation

(1) ORÉKHOFF et PROSKOURNINA, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), 4, 1265.

(2) SPÄTH et DENGEL, *Ber.*, 1938, 71, 113.

dans le vide, nous constatons qu'elle passe sous forme d'une huile épaisse, cristallisant par refroidissement et fondant, conformément aux indications de Späth et Dengel, à 41-45° (3). En soumettant le produit distillé à une nouvelle cristallisation dans l'eau, nous obtenons de nouveau la forme hydratée, P. 60-61° et se transformant par dessiccation en forme anhydre F. 71-73°. La *d*-salsolidine se comporte d'une manière absolument semblable : en la distillant dans le vide, on obtient un produit F. 41-45°, se transformant, par cristallisation dans l'eau, en forme hydratée F. 60-61°, qui fond, après dessiccation, à 71-73°.

Cette vérification expérimentale a par conséquent montré, que les observations de Späth et Dengel étaient aussi exactes que les nôtres ; elle a mis au jour le fait intéressant que les deux formes de la Salsolidine optiquement active sont susceptibles d'exister sous deux formes réciproquement transformables, fusibles respectivement à 47-48° et à 71-73°. La distillation dans le vide donne la forme à P. F. bas, qui se transforme, par cristallisation dans l'eau, en forme à P. F. élevé. Comme les deux formes donnent des sels identiques (4) et accusent en solution le même pouvoir rotatoire (5), nous croyons pouvoir les envisager comme deux formes polymorphes, réciproquement transformables.

En ce qui concerne la salsolidine racémique, pour laquelle nous avons signalé F. 117-119°, nos indications doivent être rectifiées. La vérification expérimentale a montré que ce corps, que nous avons obtenu accessoirement par méthylation de la *d,l*-salsoline, et dont l'analyse complète n'avait pas été faite, représente en réalité non pas la base salsolidine libre, mais son carbonate ($C_{12}H_{17}NO_2$)₂CO₂. Contrairement à la salsolidine optiquement active, qui est stable à l'air, le racémate fixe très facilement l'acide carbonique de l'air, en donnant le carbonate ci-dessus F. 117-119°. Cette différence dans la facilité de fixation de l'acide carbonique ressort d'une manière particulièrement frappante de l'essai suivant. En faisant passer un courant de CO₂ dans une solution étherée de salsolidine racémique, il se forme instantanément un précipité cristallin de carbonate F. 117-119° ; par contre, en faisant agir CO₂ sur une solution étherée de *l*- ou de *d*-salsolidine, cette dernière reste longtemps limpide et ne donne un précipité de carbonate

(3) Le P. F. un peu plus bas et moins net que celui que trouvèrent S. et D. s'explique par le fait qu'ils déterminent le P. F. dans un capillaire à vide, tandis que nous opérons en tube capillaire ouvert.

(4) Nous profitons de cette occasion pour rectifier deux erreurs d'impression qui se sont glissées dans notre précédent mémoire *Bull.* (5), 4, 1265), et concernant le P. F. du chlorhydrate de la salsolidine optiquement active. A la page 1266 ligne 7 il faut lire 233-235° au lieu de 200-203°. Page 1268 ligne 28 lire 233-235° au lieu de 233-335°.

(5) Le désaccord entre notre valeur du pouvoir rotatoire de la salsolidine et celle de Späth et Dengel s'explique par le fait que nos chiffres (— 52°,9 et + 53°,5) se rapportaient à la base hydratée $C_{12}H_{17}O_2N \cdot 2H_2O$. En faisant le calcul pour la base anhydre, nous trouvons — 62°,1 et + 62°,8. Les mesures de contrôle, faites avec la base anhydre, nous ont donné $[\alpha]_D = -63°,6$ et + 62°,8.

($C_{12}H_{17}NO_2$) $_2 \cdot H_2CO_3$ (F. 80-81°) qu'après un passage prolongé du gaz. C'est en raison de cette carbonatation facile, qu'au cours de l'isolement de la *d,l*-salsolidine, on obtient au lieu de la base son carbonate.

En distillant le carbonate dans le vide, il se décompose en donnant la base cristallisée F. 47-50° (en capillaire ouvert). Dans ce cas nous n'avons pas pu constater l'existence de deux formes polymorphes.

Dans notre précédent mémoire (1) nous avons fait la remarque que, tandis que la salsoline se trouvait dans la plante sous forme d'un mélange de racémate et de forme dextrogyre, la salsolidine s'y trouvait exclusivement sous forme lévogyre. Nos essais récents ont montré que cette remarque n'est valable que pour certains échantillons de *Salsola Richteri*, récoltés à une certaine époque. En effet, en traitant de nouveaux lots de cette plante, récoltée en 1936 et 1937, nous y avons constaté la présence de salsolidine racémique, isolée sous forme de son carbonate (F. 117-119°) à partir des eaux-mères, provenant de la purification de la salsolidine brute. La base racémique fut dédoublée (à l'aide du bitartrate) en formes actives, dont les propriétés concordaient exactement avec celles des deux salsolidines actives, décrites ci-dessus.

En ce qui concerne le troisième alcaloïde — la salsamine, — trouvé dans *Salsola Richteri*, nous avons constaté qu'il ne se trouve pas dans tous les échantillons de cette plante ; c'est ainsi que dans les échantillons des années 1936 et 1937 nous n'avons pas pu constater sa présence. La composition du mélange alcaloïdique de *Salsola Richteri* est par conséquent sujette à des variations assez considérables, dépendant du moment de la récolte et, peut-être, aussi des conditions météorologiques de l'année.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

l-Salsolidine.

Le chlorhydrate de salsolidine (F. 233-235°), isolé d'après le procédé décrit précédemment (1), est dissous dans l'eau et alcalinisé par l'ammoniaque. La base précipite sous forme de petites paillettes brillantes, F. 60-61°. Après dessiccation dans le vide le P. F. monte à 71-73°.

0,2310 g. de base anhydre dissous dans 10 cm³ d'alcool $l = 0,95$ dm. $\alpha_D = -1^{\circ},50$. $[\alpha]_D = -63^{\circ},6$ $C_{12}H_{17}O_2N$. Calculé : C 69,56 ; H 8,21 ; N 6,75. — Trouvé : C 69,49 et 69,31 ; H 8,47 et 8,34 ; N 6,59 et 6,70.

La salsolidine ainsi obtenue, est soumise à la distillation dans le vide. Elle passe à 140-150° (3-4 mm.) sous forme d'une huile épaisse, qui se prend par refroidissement en une masse cristalline F. 41-45° (en tube capillaire ouvert). Ce produit se dissout assez facilement dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement en petites pail-

lattes brillantes F. 60-61°. Après dessiccation dans le vide le P. F. monte à 71-73°. Les deux formes (F. 41-45° et 71-73°) donnent des chlorhydrates identiques F. 233-235° et $[\alpha]_D = -26^\circ,5$.

En faisant passer un courant de CO_2 dans une solution étherée de *l*-salsolidine, la solution reste tout d'abord limpide et ce n'est qu'après un passage prolongé du gaz, qu'il se forme un précipité cristallin de carbonate, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool, F. 80-81° (avec dégagement de gaz).

Calculé pour $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$: C 63,02; H 7,56; N 5,88. -- Trouvé: C 62,98 et 62,84; H 7,80 et 7,83; N 5,80 et 5,86.

Isolement de la salsolidine racémique à partir des eaux-mères acétoniques, provenant de la purification du chlorhydrate de salsolidine brute.

70 kg. de fenilles de *Salsola Richteri* (récolte 1936-1937) sont humectés par l'ammoniaque et épuisés au dichlorure d'éthylène. Le mélange d'alcaloïdes, isolé d'après le procédé précédemment décrit (1), a donné par traitement à l'acétone, 76 g. de *d*-salsoline.

L'eau-mère acétonique est distillée au bain-marie et le résidu repris par l'acide chlorhydrique à 10 0/0. Le chlorhydrate de la *l*-salsolidine obtenu, est purifié par des extractions répétées à l'acétone chaude. Rendement 60 g. de chlorhydrate de *l*-salsolidine (F. 233-235°).

Les eaux-mères aqueuses et acétoniques, provenant de ce traitement, sont évaporées au bain-marie. Le résidu, qui représente une masse résineuse brune, est dilué de 5 fois sa quantité d'eau. On élimine par filtration la résine insoluble, on lave l'eau-mère plusieurs fois avec du chloroforme et on la décolore au noir animal. La solution purifiée est saturée de carbonate de potassium et épuisée à l'éther. La solution étherée donne, après distillation du solvant, un résidu huileux jaune foncé, cristallisant partiellement. La poudre cristalline, ainsi obtenue, est essorée et lavée à l'éther. Rendement 5,2 g. F. 115-117°.

Calculé pour $(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2\text{CO}_2$: C 65,50; H 7,42; N 6,11. -- Trouvé: C 65,95; H 7,54 et 7,58; N 6,12 et 6,19.

Le produit (F. 115-117°) est distillé dans le vide; il passe à 140-150° (3-4 mm.) sous forme d'une huile épaisse, cristallisant par refroidissement F. 47-50° (en tube capillaire ouvert).

Exposé à l'air, ce produit se transforme rapidement en une poudre cristalline, insoluble dans l'éther et fusible à 117-119°.

Une solution étherée de la base F. 47-50° se trouble rapidement à l'air et donne un dépôt cristallin de carbonate F. 117-119°. En faisant passer un courant de CO_2 dans cette solution, on obtient immédiatement un précipité de carbonate.

En traitant le carbonate par l'acide chlorhydrique à 10 0/0 on observe un dégagement de CO_2 et on obtient un chlorhydrate cristallisé, fusible, après cristallisation dans l'alcool, à 194-195° et opti-

quement inactif. Un mélange de ce sel avec le chlorhydrate de la salsolidine racémique, obtenue par méthylation de la *d.l.*-salsoline, n'accuse pas d'abaissement du P. F.

Dédoulement de la d.l.-salsolidine en antipodes optiques.

3,5 g. de carbonate de *d.l.*-salsolidine (F. 117-119°) sont traités par une solution de la quantité équivalente d'acide *d*-tartrique. Le précipité formé est recristallisé trois fois dans l'eau chaude et décomposé par l'ammoniaque. La base précipite sous forme de petites paillettes brillantes F. 60-61°. Après dessiccation dans le vide F. 71-73°. $[\alpha]_D = -63^\circ$. Distillée dans le vide, la base passe à 140-150° (3-4 mm.) et cristallise par refroidissement F. 41-45° (capillaire ouvert).

Les eaux-mères, obtenues après l'élimination du *d*-tartrate de la *l*-salsolidine, sont saturées de carbonate de potasse et épuisées à l'éther. La base, obtenue après distillation du solvant, est additionnée d'acide chlorhydrique à 10 0/0. Le chlorhydrate déposé est essoré et traité 5 fois par l'acétone bouillante, jusqu'à ce que son P. F. s'élève à 226-228°. Recristallisé deux fois dans l'eau chaude, ce sel fond à 233-235°.

0,3950 g. de subst. dans 10 cm³ d'alcol. $l = 0,95$ dm. $n_D = +1^\circ,00$. $[\alpha]_D = +26^\circ,6$.

En décomposant ce chlorhydrate par l'ammoniaque, on obtient la *d*-salsolidine sous forme de paillettes brillantes F. 60-61°. Desséchée dans le vide, la base fond à 71-73°.

0,2336 g. de base anhydre dissous dans 10 cm³ d'alcool; $l = 0,95$ dm. $\alpha_D = +1^\circ,40$. $[\alpha]_D = +62^\circ,8$.

En distillant la base dans le vide (Eh_4 : 140-150°) on obtient une huile épaisse, cristallisant par refroidissement et fondant à 41-45° (tube ouvert).

En mélangeant quantités égales de chlorhydrates de *l*- et de *d*-salsolidine (F. 233-235°) et en faisant cristalliser dans l'alcool chaud, on obtient le chlorhydrate racémique F. 194-195°.

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Secteur des alcaloïdes. Moscou.)

N° II. — Contribution à l'étude de la détermination des bases déplaçables du sol ; par Mircea V. IONESCU et P. STANCOVICI.

(15.9.1938.)

Les différentes méthodes pour la détermination des bases déplaçables du sol ne donnent pas des résultats concordants ; une partie de ces méthodes au moins, manquent donc de précision.

Pour établir la précision des différentes méthodes les auteurs trouvent dans le présent travail qu'il est d'abord nécessaire de résoudre les deux questions suivantes :

1° Quelle est la quantité totale des bases déplaçables, qui se trouvent dans un sol et de quels facteurs dépend la détermination exacte de cette quantité à l'aide de la méthode des extractions répétées ;

2° Quel est le nombre minimum nécessaire d'extractions répétées et comment varie ce nombre avec les conditions de l'extraction, pour que, en appliquant une méthode de calcul, l'on obtienne des résultats précis pour les bases déplaçables.

Les recherches entreprises dans le présent travail ont mené aux suivantes conclusions :

1° Les quantités des bases issues dans chaque extraction répétée dépendent de deux facteurs antagonistes, à savoir :

a) De l'action solubilisante de la solution extractive, dont la capacité de dissolution est proportionnelle à sa concentration saline ;

b) De la force du complexe absorbant du sol pour la rétention des bases.

2° Au cours de l'extraction du sol on arrive à un moment, où les deux actions antagonistes sont en équilibre ; c'est le moment où les quantités des bases extraites sont indépendantes de la concentration de la solution extractive. Au delà et au deçà de ce moment ces deux facteurs ne sont plus en équilibre. Dans un cas c'est l'action dissolvante de la solution extractive qui domine ; c'est justement le cas des premières extractions répétées. Dans l'autre cas le phénomène est renversé, c'est-à-dire que la force de rétention du complexe adsorbant est dominante ; c'est le cas des extractions répétées plus avancées, d'où les quantités des bases tendent à sortir d'après une fonction linéaire. Si l'on inscrit ces dernières quantités en fonction du nombre d'extractions répétées, on obtient une ligne droite, qui se brise dans le cas où la solution extractive est plus diluée ; cette brisure se répète d'autant plus que la concentration de la solution extractive diminue. Pour ce motif les erreurs en bases déplaçables que donnent cette méthode — par l'extrapolation de la courbe —, seront d'autant plus grandes que, pour une solution extractive de même concentration, le nombre d'extractions effectuées est plus petit et d'autant plus grandes que, pour le même nombre d'extractions effectuées, la concentration de la solution extractive est plus petite.

Les recherches entreprises sur le phénomène d'échange dans le sol sont faites à l'aide de certaines méthodes dont le but principal est de nous montrer, d'une part, la nature et la marche du phénomène de fixation et de solubilisation des bases du sol, d'autre part, la quantité des bases obtenues par échange (les bases déplaçables).

L'étude du phénomène de fixation ou de solubilisation des bases

du sol ne peut être connu qu'à l'aide de la méthode d'extractions répétées d'Ulbricht (1) perfectionnée ensuite et employée par différents chercheurs comme Wolf (2), Kellner (3), Saidel (4), Wheeting (5), Pavlovski (6), Vageler (7), etc.

La détermination des quantités des bases déplaçables du sol peut être réalisée non seulement à l'aide de la méthode d'extractions répétées ci-dessus, mais encore à l'aide des quelques méthodes plus simples et plus expéditives, qui sont délinées comme méthodes d'extraction unique ou de percolation du soi, méthodes dues surtout à Kelley (8), Chapman-Kelley (9), Schatilov (10), Hissink (11), Rice Williams (12), Ivanov (13), Gehring (14), etc.

Mais avec ces différentes méthodes on n'obtient pas des résultats concordants, ce qui prouve qu'au moins quelques-unes d'entre-elles manquent de précision.

Il est nécessaire donc de faire un examen critique de ces méthodes pour établir les causes de la discordance des résultats obtenus.

C'est pour cela que nous essayons, en commençant par le présent travail, de résoudre d'abord les deux questions suivantes :

(1) ULBRICHT R., Ein Beitrag zur Methode d. Bodenanalyse. Landw. Vers. Stat., 1863, 5, 200; Blanck, E. Handb. d. Bodenlehre, 1931, 8, 108.

(2) WOLF E., Entwurf z. Bodenanalyse. Landw. Vers. Stat., 1864, 6, 141.

(3) KELLNER O., Anleitung z. quant. agrikulturchem. Praktikum, G. Wiegner, 1926, 195; Die Untersuchung landwirtsch. wichtiger Stoffe. J. J. König, ed. 5, 1918 p. 70.

(4) SAIDEL T., Contributions à la connaissance des solutions aqueuses du sol, l'Annuaire de l'Inst. Géologique de Roum., 1925, 11, 145; Die Anwendbarkeit d. « S » Beziehungen bei der Untersuchung des Lösungsvorganges von Bodensubstanzen, Annales de l'Institut de Recherches agronom. de Roumanie, 1930, 2, 3; Lösungsgesetze und Bodenanalyse, « Mezögazdasági Kutatások » Sigmond-Sonderheft, 1933, 6, Jg.S. 479-500; Lösungsgesetzmässigkeiten von Bodenbestandteilen u. s. w., Ann. de l'Institut de Recherches agron. de Roumanie, 1934, 16, 707-776; Solubilisation et adsorption du Potassium et de l'acide phosphorique du sol. Annales de l'Institut de Recherches agronomiques de Roumanie, 1937, 9, 151.

(5) WHEETING L., Soil Science, n° 1, 1930, 28, 1-31.

(6) PAVLOVSKI G., Eine neue graphische Deutung der Ergebnisse von wiederholten Auszügen der Kationen aus Permutit, Annales de l'Institut de Recherches agro. de Roumanie, 1934, 6, 285; 1936, 8, 389; 1937, 9, 151.

(7) VAOBLEH P., Z. f. Pflanz. Ern. D. u. B. A., 1930, 15, 329; Blanck, 1931, 8, 229, 217, 231, 238, 255, 301.

(8) KELLEY W. P., Z. f. Pflanz. Ern. D. u. B. A., 1927-1928, 10, 251; Soil Science, 1921, 11, 139.

(9) CHAPMAN-KELLEY, Soil Science, n° 5, 1930, 30, 5; Zeitschr. Pflanz Ern. D. u. B. 1933, 27, 5/6, 389.

(10) SCHATILOV, Z. f. Pfl. Ern., 1933, 27, 5/6, 389.

(11) HISSINK D. J., Verhandl. II. Internat. Agrogeol. — Konferenz Stockholm, 1910, 25; Internat. Mitt. Bodenkde. A, 4, 137-158; Base exchange in soils, Trans. Faraday Soc., n° 60, 1925, 20, 3.

(12) RICE Williams, J. Agr. Sc., 1932, 22, 838-844.

(13) IVANOV D., Abh. der Agrochem. Sekt. der Azerbaidzh. landw. Versuchs. Stat. Lfg. I., 1928, Z. f. Pflanz. Ern., 1933, 27, 5/6, 390.

(14) GUERRING A., Z. f. Pfl. Ern., 1933, 13, 1/2, 389.

1° Quelle est la quantité totale des bases déplaçables, qui se trouve dans un sol, et de quels facteurs dépend la détermination exacte de cette quantité, à l'aide de la méthode d'extractions répétées ; cette méthode étant la seule indiquée pour éclaircir sur le phénomène de fixation des bases du sol ;

2° Quel est le nombre minimum nécessaire d'extractions répétées et comment varie ce nombre avec les conditions d'extraction, afin que, en appliquant une méthode de calcul, l'on puisse obtenir des résultats précis concernant les bases déplaçables. Cela est nécessaire à connaître parce qu'une méthode d'étude peut être transformée en méthode analytique seulement dans le cas où, pour une précision suffisante, elle offre la condition d'être rapide.

A cette fin nous avons effectué dans le présent travail une série d'extractions répétées sur un sol (Blaj 0-20 cm.) (15) dans les conditions suivantes :

On extrait 20 g. du sol par 60 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium d'une certaine normalité ; on pipette, de l'extrait limpide obtenu, un volume de 20 cm³, où l'on fait la détermination des bases. On obtient ainsi la première extraction, a_1 . Aux 20 g. de sol et 40 cm³ de solution restés dans le verre d'extraction, on ajoute un volume de 20 cm³ d'une solution fraîche de chlorure d'ammonium, de sorte que le sol soit extrait de nouveau par un même volume de 60 cm³ de solution de chlorure d'ammonium ; de cette solution on pipette de nouveau 20 cm³ pour obtenir la deuxième extraction, a_2 . On répète ensuite vingt fois l'opération d'extraction du sol, pour obtenir vingt extraits, $a_1 \dots a_{20}$.

L'opération d'extraction répétée du sol dans les conditions ci-dessus a été faite de deux manières différentes pour une même solution extractive de chlorure d'ammonium (d'une même normalité), à savoir :

a) Soit en gardant constante la concentration ammoniacale dans le système « sol-solution », en ajoutant, — après chaque nouvelle extraction —, un volume de la solution initiale de chlorure d'ammonium, d'autant plus petit, que l'ammonium se fixe moins dans le sol (le reste, pour atteindre la valeur de 20 cm³ étant complété avec de l'eau distillée) ;

b) Soit en variant cette concentration ammoniacale dans le système « sol-solution », en ajoutant, — après chaque nouvelle extraction —, un même volume de 20 cm³ de la solution initiale de chlorure d'ammonium ; dans ce cas la concentration ammoniacale du système augmente avec la fixation de l'ammonium dans le sol.

L'opération d'extraction répétée du sol dans les conditions a et b ci-dessus, a été faite avec des solutions de chlorure d'ammonium dont la concentration est 0,1 n, 1 n et 2 normale,

Dans chaque extrait obtenu dans les différentes conditions ci-dessus, on a déterminé le calcium, qui a été exprimé en milligrammes d'oxyde de calcium.

Les résultats obtenus ont été inscrits dans les tableaux I et II.

(15) Tschernosiome dégradé, luto-argileux, exempt de carbonates, contenant 1107 milligrammes CaO total (Extrait chlorhydrique).

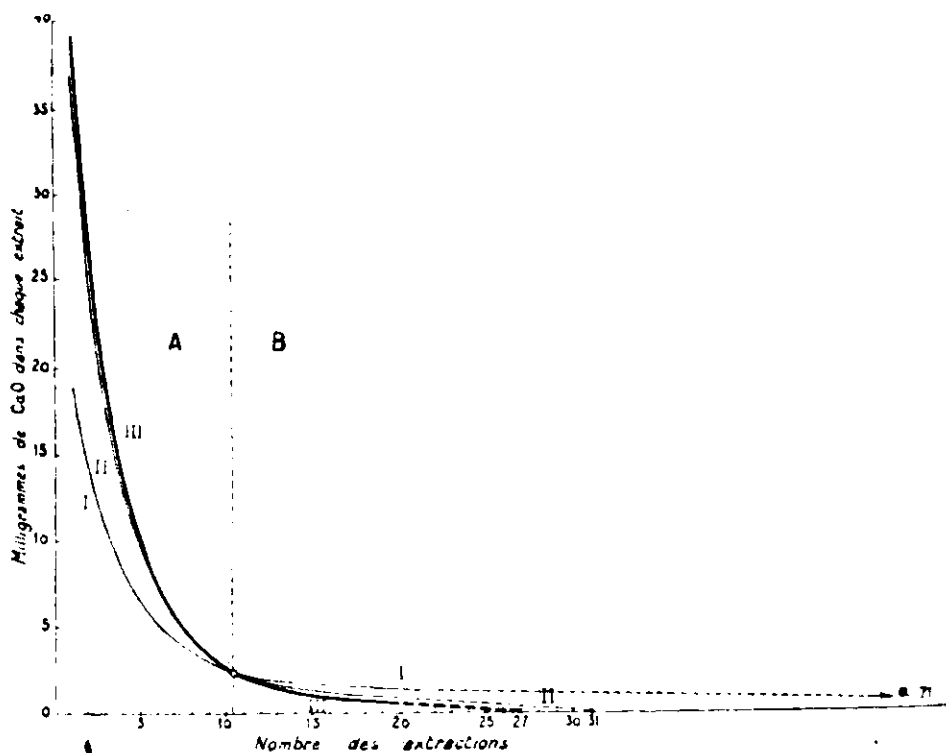
TABLEAU I.

*Mg. de CaO contenues dans chaque extrait répété du sol Blaj
(0 — 20 cm.).*

Pour le cas où :

1. La concentration de la solution extractive de CINH_4 , a été respectivement : 0,1, 1,0 et 2,0 normale.
2. Chacune des solutions ci-dessus a gardé la même concentration dans le système « sol-solution ».

Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de CINH_4			Zono où les valeurs :
	0,1 n	1,0 n	2,0 n	
a_1	19,06	37,20	39,06	Croissent avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.
a_2	13,91	25,62	27,00	
a_3	10,41	17,11	18,72	
a_4	7,90	12,99	13,89	
a_5	6,21	9,62	9,90	
a_6	4,88	6,86	7,42	
a_7	4,20	5,14	5,21	
a_8	3,40	4,03	4,19	
a_9	2,99	3,18	3,23	
a_{10}	2,38	2,51	2,54	
	←————→			
a_{11}	2,31	2,16	2,15	Abaissent avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.
a_{12}	2,18	1,72	1,70	
a_{13}	2,05	1,48	1,45	
a_{14}	1,98	1,40	1,40	
a_{15}	1,87	1,31	1,30	
a_{16}	1,85	1,23	1,23	
a_{17}	1,65	1,02	1,01	
a_{18}	1,54	0,95	0,90	
a_{19}	1,43	0,89	0,78	
a_{20}	1,40	0,85	0,69	



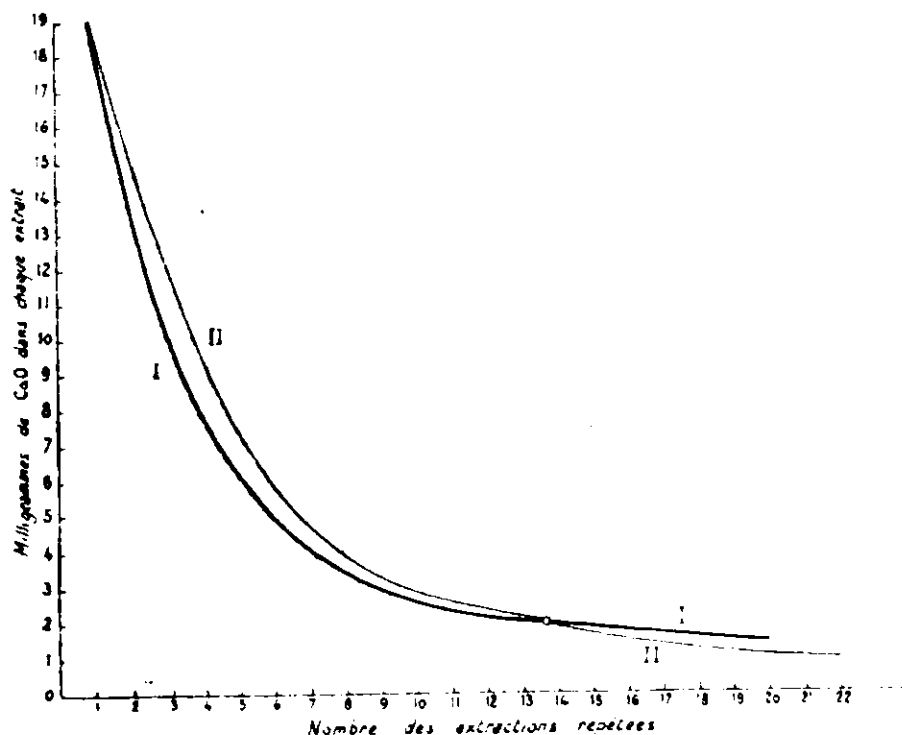
Courbe 1.

TABLEAU II.

*Mg. de CaO contenues dans chaque extrait répété du sol Blaj
(0 — 20 cm.).*

Pour le cas où la concentration de la solution extractive de CINH_3 est 0,1 normale.

Extraits répétés	Concentration ammo- niacale dans le système "sol-solution":		Extraits répétés	Concentration ammo- niacale dans le système "sol-solution"	
	Constaute	Variable		Constante	Variable
a_1	19,08	18,94	a_{11}	2,31	2,58
a_2	13,91	15,00	a_{12}	2,18	2,40
a_3	10,41	12,24	a_{13}	2,05	2,17
a_4	7,90	9,35	a_{14}	1,98	1,89
a_5	6,21	7,33	a_{15}	1,87	1,73
a_6	4,88	6,07	a_{16}	1,86	1,51
a_7	4,20	4,54	a_{17}	1,65	—
a_8	3,40	3,95	a_{18}	1,54	1,29
a_9	2,99	3,48	a_{19}	1,43	1,23
a_{10}	2,34	2,83	a_{20}	1,40	0,96



Courbe II.

A l'aide de ces tableaux on a inscrit dans les graphiques correspondants (I et II) les courbes, représentant la variation des quantités de CaO déplaçable du sol en fonction du nombre des extractions répétées.

En examinant les courbes inscrites dans le graphique I, il ressort les conclusions suivantes :

1° Les courbes, représentant la variation des quantités de CaO déplaçable, en fonction du nombre des extractions répétées, sont différentes dans le cas où la concentration de la solution extractive est différente. Cela signifie que les quantités de calcium, issues de chaque extraction, sont différentes pour des solutions extractives

de concentrations différentes. Le fait correspond à la vérité dans la plus grande partie mais non pas dans sa totalité, parce que le phénomène est en réalité plus compliqué, comme on verra ci-dessous ;

2° Toutes ces courbes, — représentant chacune la variation de la quantité de base déplaçable, — pour des concentrations différentes de la solution extractive —, s'entrecoupent après un certain nombre d'extractions répétées, en un même point ; celui-ci représente, au cours de l'extraction du sol, le moment où les quantités extraites de calcium sont indépendantes de la concentration de la solution extractive. A la gauche et à la droite de ce point d'intersection la quantité de calcium extraite dépend de la concentration de la solution extractive, à savoir :

a) A gauche, la quantité de calcium, issue de chaque extraction répétée, croît avec la concentration de la solution extractive ; cette augmentation n'est pas proportionnelle, mais d'autant plus petite que le nombre d'extractions répétées est plus grand, c'est-à-dire elle est d'autant plus petite que l'extraction ou le lavage du sol est plus avancé ;

b) A droite du point d'intersection des courbes, un phénomène inverse a lieu, c'est-à-dire que la quantité du calcium, issue de chaque extraction répétée diminue avec la concentration de la solution extractive ; cette diminution n'est pas proportionnelle, mais d'autant plus grande que le nombre d'extractions répétées est lui-même plus grand.

Au cours de l'extraction du sol avec des solutions de concentrations différentes nous arrivons donc, à un moment donné, où la quantité extraite est indépendante de la concentration de la solution extractive. Ce moment est représenté dans notre graphique par le point d'intersection des courbes ; ce point projeté sur l'abscisse, détermine la ligne de séparation de 2 zones :

a) La zone d'augmentation des quantités extraites, avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive ;

b) La zone diminution des quantités extraites avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.

Ces dernières conclusions apparaissent d'une manière évidente aussi des données inscrites dans le tableau I.

Cette manière de présenter le phénomène d'échange dans le cas des solutions extractives de concentrations différentes, est dû, d'après notre opinion, à deux facteurs antagonistes, à savoir :

a) A l'action dissolvante de la solution extractive, dont la capacité de dissolution pour la base est proportionnelle à la concentration saline (tant que cette concentration n'est pas trop grande) ;

b) A la force du complexe adsorbant du sol pour retenir la base.

A gauche du point d'intersection des courbes, l'action dissolvante de la solution extractive est plus grande que la force de rétention du complexe et cette action croît avec la concentration de la solution extractive ; à droite le phénomène est renversé.

En interprétant de cette manière le phénomène, nous arrivons donc à la conclusion que, plus la quantité des bases du sol est petite, plus sa force pour les retenir, est grande.

C'est pour ce motif que la quantité des bases contenue dans le

sol ne peut pas être complètement déplacée. En réalité on peut extraire d'un sol à l'aide de l'acide chlorhydrique la quantité totale des bases contenues ; mais par cette opération le sol a perdu ses caractères.

Il existe donc, une certaine quantité minima de bases indispensables pour que le sol conserve ses caractères ; cette quantité minima ne peut être déplacée par extraction avec des solutions salines ou avec des solutions dont leur p_H dépasse une certaine valeur. L'ordre de grandeur de ces quantités minima dépend de :

- a) La nature du complexe colloïde du sol ;
- b) La nature de la base ;
- c) La nature de la solution extractive, dont la concentration (dans le cas des solutions salines), joue un rôle, seulement dans la répartition des quantités déplaçables dans les différents extraits.

Au point de vue physique, le point d'intersection des courbes représente, pour un sol d'une certaine structure, le moment où les deux facteurs antagonistes ci-dessus sont en équilibre. Ce moment, comme nous espérons le montrer, dépendra de la structure du sol et dans notre système de représentation graphique, il peut occuper différentes positions, sans qu'il puisse se trouver sur l'abscisse ; cela, parce qu'il n'est pas possible que ces deux forces antagonistes se manifestent quand la base déplaçable est absente dans le sol.

3. Une troisième conclusion qui apparaît, en examinant les courbes inscrites dans le graphique I, est la suivante : après un certain nombre d'extractions répétées, chaque courbe de notre graphique devient une ligne droite, qui tend à rencontrer l'abscisse d'autant plus loin que la concentration de la solution, qui a servi à l'extraction du sol, a été plus petite. Quand cette concentration de la solution extractive est suffisamment petite, la ligne droite se brise pour rencontrer ainsi l'abscisse encore plus loin.

En prolongeant, dans le cas de chaque courbe, la ligne droite résultant des valeurs des dernières extractions, on atteint l'abscisse. Par cette opération d'extrapolation on pourra trouver, pour chaque concentration de la solution extractive :

- a) Quel est le nombre total des extractions nécessaires pour épuiser le sol en bases déplaçables ;
- b) Quel est le contenu en base de chaque extrait obtenu par extrapolation.

En additionnant les quantités de CaO trouvées dans chacun des extraits effectués et celles résultant des extrapolations on trouvera, — pour chaque concentration de la solution extractive, — la quantité totale de calcium déplaçable du sol. Comme il est facile à comprendre, cette quantité totale trouvée, devrait être constante, c'est-à-dire indépendante de la concentration de la solution extractive (16).

(16) De la concentration de la solution employée dans l'extraction du sol dépendra seulement le nombre des extractions répétées nécessaires pour épuiser complètement le sol en bases déplaçables ; c'est-à-dire, plus la concentration de la solution extractive sera grande, plus le nombre d'extractions répétées sera petit.

Mais cette prévision n'est pas réalisée, comme on peut le voir sur les données comparatives inscrites dans le tableau III, où les quantités de CaO déplaçable trouvées sont d'autant plus petites que la concentration de la solution extractive est plus petite.

TABLEAU III.

Mg. de CaO déplaçable trouvées pour le sol Blaj (0 — 20 cm).

Par extraction répété du sol, vingt fois et par extrapolation ultérieure de la courbe résultant des vingt valeurs déterminées.

Milligrammes de CaO déplaçable	Pour le cas où la concentration de la solution extractive de CaNH_4 a été :					
	0,1 n		1,0 n		2,0 n	
Déterminés dans les premiers 20 extraits ($a_1 - a_{20}$) effectués et ins- crits dans le Tableau I.....	$a_1 - a_{20}$	93,06	$a_1 - a_{20}$	137,27	$a_1 - a_{20}$	143,77
Trouvés dans les extraits résultant de l'extrapolation.....	$a_{21} - a_{71}$	36,23	$a_{21} - a_{22}$	9,42	$a_{21} - a_{24}$	5,25
Dans 20 g. de sol.....		129,29		146,69		149,02
Dans 100 g. de sol.....		646,45		733,45		745,10
Erreurs par rapport à la quantité considérée comme réelle.....		98,65		11,65		—

La cause doit être attribuée au fait suivant : les courbes obtenues à l'aide des valeurs déterminées ne sont pas le résultat, — au cas de l'utilisation d'une solution extractive décinormale et même normale —, d'un nombre suffisant d'extractions pour que par extrapolation l'on puisse obtenir les mêmes quantités dans tous les cas.

Si, on n'effectue pas donc un nombre d'extractions suffisamment grand pour que la ligne droite, — obtenue par l'inscription des dernières valeurs déterminées —, ne se brise pins, la méthode ci-dessus ne peut pas mener à des résultats concordants pour le calcium total déplaçable du sol ; cette méthode donnera, comme on peut facilement le comprendre, des erreurs, qui seront d'autant plus grandes :

1° Pour une solution extractive de même concentration, que le nombre d'extractions effectuées est plus petit ;

2° Pour le même nombre d'extractions effectuées, que la concentration de la solution extractive est plus petite.

Ce nombre minima d'extractions nécessaires pour que par extrapolation, l'on obtienne des résultats concordants est comme on peut le voir sur le graphique I :

a) Au moins 15, dans le cas où la concentration de la solution extractive est 2 fois normale ;

b) Au-dessus de 20, pour le cas où la concentration de la solution extractive est normale ;

c) Beaucoup plus grand que 20, pour le cas où la concentration de la solution extractive est décinormale.

Nous concluons donc que, pour que la méthode des extractions répétées puisse être appliquée avec succès à la détermination des

bases déplaçables du sol il est nécessaire qu'on effectue un grand nombre d'extractions répétées, d'autant plus grand que la concentration de la solution extractive est plus petite. Sans ce grand nombre d'extractions, la méthode de détermination par extrapolation ne conduit pas à de bons résultats, et donne des erreurs.

Mais les conditions qui doivent être remplies pour obtenir des résultats précis, font que cette méthode de détermination des bases déplaçables soit dépourvue de la rapidité nécessaire.

Des recherches en cours auront comme but de prouver la généralité de nos conclusions du présent travail, pour différents types de sol et pour différents éléments fertilisants.

Observations. — Les valeurs du tableau I ont été corrigées et inscrites dans le tableau I'. Cette correction a été faite par la rectification des courbes obtenues à l'aide des valeurs initiales déter-

TABLEAU I'.

Mg. de CaO contenus dans chaque extrait répété du sol Blaj (0 — 20 cm.)

Pour le cas où :

1. La concentration de la solution extractive de CINH_4 a été respectivement : 0,1, 1,0 et 2,0 normale.
2. Chacune des solutions ci-dessus a gardé la même concentration dans le système « sol-solution ».

Le tableau de valeurs corrigées sur la base de la rectification des courbes inscrites à l'aide des données du tableau I.

Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de CINH_4 :			Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de CINH_4 :		
	0,1 n	1,0 n	2,0 n		0,1 n	1,0 n	2,0 n
a_1	19,08	37,20	39,06	a_{11}	2,15	1,73	1,70
a_2	13,91	25,62	27,00	a_{12}	2,05	1,48	1,45
a_3	10,35	17,25	18,72	a_{13}	1,95	1,40	1,35
a_4	7,90	12,90	13,55	a_{14}	1,85	1,31	1,24
a_5	6,18	9,55	9,90	a_{15}	1,75	1,23	1,14
a_6	5,00	7,00	7,38	a_{16}	1,65	1,11	1,01
a_7	4,10	5,14	5,32	a_{17}	1,51	1,03	0,92
a_8	3,40	4,03	4,10	a_{18}	1,43	0,95	0,80
a_9	2,85	3,18	3,20	a_{19}	1,40	0,85	0,70
a_{10}	2,40	2,51	2,52				
a_{11}	2,25	2,08	2,05	$a_1 - a_{20}$	93,19	137,64	143,11

TABLEAU III'.

Mg. de CaO déplaçable trouvés pour le sol Blaj (0 — 20 cm.)

Par extraction répété du sol, vingt fois, et par extrapolation ultérieure de la courbe rectifiée résultant des vingt valeurs déterminées.

Pour le cas où la concentration de la solution extractive de CINH_4 a été :

Milligrammes de CaO déplaçable						
	0,1 n	1,0 n	2,0 n			
Déterminés dans les premiers 20 extraits, corrigés par la rectification de la courbe et inscrites dans le tableau I.....	$a_1 - a_{20}$	93,19	$a_1 - a_{20}$	137,64	$a_1 - a_{20}$	143,11
Trouvés dans les extraits résultants des extrapolations.....	$a_{21} - a_{41}$	36,23	$a_{21} - a_{41}$	9,42	$a_{21} - a_{41}$	5,25
Dans 20 g. de sol.....		129,42		147,06		148,36
Dans 100 g. de sol.....		647,10		735,30		741,80
Erreurs par rapport à la quantité considérée comme réelle.....		94,76		6,05		—

minées (du tableau I). Par extrapolation des courbes rectifiées on peut ensuite trouver, comme nous avons vu ci-dessus, les quantités de CaO total déplaçable obtenues pour des solutions extractives de différentes concentrations; ces quantités ainsi corrigées sont inscrites dans la tableau III'.

Comme on peut facilement le constater, en comparant les données inscrites dans les tableaux I et III, et I' et III', par correction, les valeurs subissent une très légère modification qui n'altère les conclusions obtenues.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les valeurs inscrites dans les tableaux I et II, représentent la moyenne de celles déterminées expérimentalement.

Les conditions dans lesquelles on a appliqué la méthode et qui se rapportent autant à l'obtention des extraits, qu'à la détermination du calcium dans les extraits, sont les suivantes :

a) *Pour l'obtention des extraits.* — A 20 g. de sol fin (dont le diamètre est inférieur à 2 mm.), pris dans un vase de centrifugeuse d'une capacité d'environ 100 cm³, on ajoute 60 cm³ d'une solution neutre de chlorure d'ammonium d'une certaine normalité ($n/10,1n$, ou $2n$), et d'un facteur bien déterminé. On agite le contenu du vase pendant 15 minutes, après quoi on clarifie l'extrait par centrifugation pendant environ 5 minutes. On extrait ensuite à l'aide d'une pipette (graduée en 1/20 cm³) un volume de 20 cm³ qui constitue ainsi le premier extrait (a_1). On remplace ensuite le volume pipeté avec 20 cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium, dont la concentration diffère ou non, selon que l'opération d'extraction du sol est faite en gardant ou non, la même concentration ammoniacale dans le système sol-solution. On répète ainsi le nombre d'extractions, en obtenant les extraits numérotés depuis a_1 jusqu'à a_n .

Au cas où l'on maintient constante la concentration de l'ammonium dans le système « sol-solution », la concentration ammoniacale de ces 20 cm³, qui doivent remplacer l'extrait pipeté, doit être d'autant plus petite que, par extraction répétée du sol, se fixe une quantité plus petite d'ammoniaque dans son complexe adsorbant. Nous connaissons ceci de la manière suivante : on détermine dans 5 cm³ de chaque extrait ($a_2 - a_n$) la concentration ammoniacale de la solution, par la méthode au formol (17). La quantité trouvée

(17) On exécute cette méthode de la manière suivante : les 5 cm³ d'extrait pris pour la détermination de l'ammonium sont traités avec 10 cm³ de formol neutre (40 0/0). On titre ensuite avec de l'hydrate de sodium de titre connu, en présence de phénolphthaléine, l'acide chlorhydrique formé conformément à la réaction.



On calcule ensuite la quantité de chlorure d'ammonium correspondant à l'acide chlorhydrique trouvé.

La concentration de la solution d'hydrate de sodium employé pour le titrage a été $n/20$ dans le cas d'une solution extractive de chlorure d'ammonium décimale et $n/5$ dans le cas d'une solution extractive de chlorure d'ammonium normale et double normale.

correspondant au volume de 20 cm³ pipetté, on la soustrait de celle correspondant à un égal volume de la solution employée initialement à l'extraction. La différence représente la quantité d'ammonium fixée dans le sol.

Pour l'extraction ultérieure, il faudra donc ajouter un volume de 20 cm³ qui doit contenir une quantité de ClNH_4 , égale seulement à celle trouvée dans l'extrait pipetté précédemment. Pour cela, on ajoutera, de la solution de chlorure d'ammonium de la normalité choisie, un volume correspondant à la quantité trouvée dans l'extrait pipetté précédemment; le reste jusqu'à 20 cm³ sera complété par de l'eau distillée.

Au cas où l'on garde constante la concentration ammoniacale du système « sol-solution » (pendant l'extraction répétée du sol), le volume des extraits ($a_1 - a_n$), où l'on fait la détermination des bases, sera donc de 15 cm³ au lieu de 20 cm³.

Au cas où l'on ne garde pas constante la concentration ammoniacale du système sol-solution, après chaque extrait pipetté, on ajoutera pour l'extraction ultérieure, un même volume de 20 cm³ de la solution initiale de chlorure d'ammonium.

L'opération d'extraction répétée du sol s'effectue en 4 séries parallèles pour pouvoir équilibrer la centrifugeuse et obtenir plusieurs séries de données expérimentales.

b) *Pour la détermination du calcium.* — Les extraits obtenus évaporés à sec, sont traités au bain-marie par environ 2 cm³ acide azotique concentré, on évapore de nouveau à sec, en répétant ensuite l'opération avec de l'acide chlorhydrique. Le résidu obtenu est dissous dans le moins possible d'eau distillée, chaude, acidulé avec de ClH , en obtenant un volume de solution de 3-4 cm³. On transvase la solution dans un petit vase de centrifugeuse dont la capacité est d'environ 11 cm³ et dont le diamètre intérieur est d'environ 16 mm. On ajoute à la solution transvasée 2-4 cm³ d'une solution ammoniacale d'oxalate d'ammonium saturée à froid, avec laquelle on lave au préalable le verre ou la capsule d'où on a transvasé la solution des chlorures. Le précipité formé, d'oxalate de calcium, est agité à l'aide d'une fine baguette, on lave la baguette au-dessus du verre avec de l'eau ammoniacale chaude, jusqu'à ce que le volume atteigne 10 cm³. Cette opération est faite une fois pour tous les extraits obtenus. Les vases de centrifugeuse ainsi traités sont mis dans un support métallique et sont laissés 30 minutes dans un bain d'eau chaude, après quoi, le contenu est clarifié — par centrifugation — pendant environ 5 minutes au moins (2500 tours par minute). Dans ces conditions, le précipité d'oxalate de calcium adhère fortement sur les parois du vase, de sorte que le liquide limpide peut être séparé par décantation. Le précipité séparé, est lavé dans le même verre en ajoutant de l'eau chaude ammoniacale, en agitant avec la baguette et en le fixant ensuite de nouveau par centrifugation. L'opération de lavage est répétée encore une fois, seulement avec de l'eau distillée chaude. Les eaux mères d'où l'on a séparé le précipité, ainsi que celles résultant du lavage peuvent servir à la détermination du magnésium et du potassium.

Le précipité d'oxalate de calcium ainsi séparé et lavé est traité directement dans son verre avec environ 5 cm³ d'acide sulfurique (40-50 0/0) chaud (non réducteur au permanganate); on agite le contenu avec une baguette, après quoi on le transvase dans un verre Erlenmeyer, à l'aide d'un entonnoir, au-dessus duquel on lave à l'eau chaude le vase de centrifugeuse à l'aide d'une pissette. La solution sulfurique chaude contenant l'acide oxalique correspondant est titrée immédiatement avec une solution de $n/20$ ou $n/50$ de permanganate, à l'aide d'une microburette divisée en 1/100 cm³. L'excès éventuel de permanganate est retitré à l'aide d'une solution d'acide oxalique $n/20$ et d'une microburette divisée en 1/100 cm³. Le résultat s'exprime en milligrammes de CaO.

Observations. — Pour le dosage du calcium nous avons choisi une méthode qui évite la filtration au travers du papier de l'oxalate de calcium; et cela, parce que en employant la méthode man-ganométrique pour déterminer le calcium, la présence ou le contact du papier à filtre avec la solution sulfurique, surtout quand elle est chaude et concentrée, a pour conséquence, comme nos essais l'ont montrés, une élévation des résultats de 0,2-1,0 mg. (exprimé en CaO); ces différences qui ne diminuent pas sensiblement à la précision de la méthode, dans le cas où la détermination a été faite sur des grandes quantités de calcium, modifient au contraire considérablement les résultats dans le cas où la détermination devient microchimique, comme c'est justement le cas dans les extraits du sol.

Pour ces motifs nous avons évité dans nos déterminations l'emploi du papier à filtre, en adoptant pour le dosage microchimique du calcium, la méthode de microdétermination de celui-ci dans le sang ou dans le sérum, méthode due à Kramer et Tisdall (18), et qui a été décrite ci-dessus, avec des légères modifications faites par nous.

(Institut de Recherches Agronomiques de Roumanie.

Station Chimique-Agronomique de Cluj.)

N° 12. — Contributions à l'étude de la détermination des bases déplaçables du sol. II^e note;

par Mircea V. IONESCU et P. STANCOVICI.

(19.9.1938.)

Les auteurs étendent l'étude sur la détermination des quantités réelles en bases déplaçables du sol, effectuée sur le calcium et sur la potasse; ils montrent aussi pour cette dernière base quel est le nombre minimum nécessaire des extractions répétées, et comment varie ce nombre avec les conditions de l'extraction, pour qu'en appliquant une méthode de calcul, l'on puisse obtenir des résultats précis concernant la potasse déplaçable du sol.

(18) KRAMER et TISDALL, *J. Of. Biol. Chem.*, 1923, 56, 439; *Praktikum der Physiolog. chem.*, Peter Rona et Kleimann, 1929, p. 271.

Dans une note antérieure (1) nous avons montré que pour établir la précision et la valeur des différentes méthodes courantes pour la détermination des bases déplaçables du sol, il est nécessaire de résoudre d'abord les deux questions suivantes :

1° Quelle est la quantité totale des bases déplaçables qui se trouve dans un sol et de quels facteurs dépend la détermination exacte de ces quantités à l'aide de la méthode des extractions répétées, cette méthode étant la seule indiquée pour nous éclairer sur le phénomène de fixation et de solubilisation des bases du sol.

2° Quel est le nombre minimum nécessaire d'extractions répétées et comment varie ce nombre avec les conditions de l'extraction, pour qu'en appliquant une méthode de calcul, l'on puisse obtenir des résultats précis. Cela est nécessaire à connaître parce qu'une méthode d'étude peut être transformée en méthode analytique seulement dans le cas où, pour une précision suffisante, elle remplit aussi la condition d'être rapide.

Pour cela nous avons soumis aux extractions répétées un sol (Blaj 0-20 cm.) dans des conditions différentes, nous avons déterminé le calcium dans les différents extraits, et en nous basant sur les données obtenues, nous avons tiré une série de conclusions, qui ont fait l'objet de la note mentionnée ci-dessus.

Dans le travail présent nous étendons nos recherches faites sur le calcium aussi sur le potassium, en vue de retrouver d'une part les conclusions précédentes. et d'autre part de trouver aussi des éléments de différenciation dus aux caractères spécifiques de chaque base.

A cette fin nous avons effectué, dans le travail présent une série d'extractions répétées sur le même sol (Blaj 0-20 cm.) (2), dans les mêmes conditions où l'on a fait, dans le travail précédent, l'étude du calcium ; dans chaque extrait obtenu dans les différentes conditions ci-dessus. On a déterminé la potasse qui a été exprimée en milligrammes de K_2O .

Les résultats obtenus ont été inscrits dans le tableau I. Les valeurs du tableau I ont été ensuite corrigées, par la rectification de la courbe résultant de ces valeurs. Les nouvelles valeurs corrigées sont inscrites dans le tableau I', et les courbes rectifiées, d'où ont été tirées ces valeurs, sont inscrites dans le graphique I'.

En examinant les courbes inscrites dans le graphique I', on déduit les conclusions suivantes :

1° Comme dans le cas du calcium, les courbes, représentant la variation de la quantité de K_2O déplaçable, en fonction du nombre des extractions répétées sont différentes pour le cas où la concentration de la solution extractive est différente. En conséquence, les quantités de K_2O sorties dans chaque extraction sont différentes pour des solutions extractives de concentration différentes. Cette conclusion est seulement juste en partie, et non dans sa totalité, parce que le phénomène est plus compliqué, comme nous le verrons dans ce qui suit.

(1) Ce Bulletin, p. 149.

(2) Tschernosiome dégradé de nature argileuse, exempt de carbonates, contenant 1107 mg. de CaO et 604 mg. de K_2O pour 100 g. de sol.

TABLEAU I.

Mg. de K_2O contenus dans chaque extraits répétés du sol Blaj
(0 — 20 cm).

Pour le cas où :

1. La concentration de la solution extractive de $CiNH_4$ a été respectivement : 0,1 et 1,0 normale.
2. Chacune des solutions ci-dessus a gardé la même concentration dans le système "sol-solution".

Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de $CiNH_4$		Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de $CiNH_4$	
	0,1 n	1,0 n		0,1 n	1,0 n
a_1	0,97	2,15	a_{12}	0,30	0,31
a_2	0,70	1,50	a_{13}	0,25	0,29
a_3	0,60	1,10	a_{14}	0,25	0,29
a_4	0,50	0,87	a_{15}	0,28	0,28
a_5	0,47	0,73	a_{16}	0,25	0,23
a_6	0,38	0,60	a_{17}		0,22
a_7	0,36	0,45	a_{18}		0,20
a_8	0,29	0,40	a_{19}		0,17
a_9	0,32	0,34	a_{20}		0,16
a_{10}	0,28	0,32			
a_{11}	0,33	0,33	$a_1 - a_{20}$	6,53	10,64

TABLEAU I'.

Mg. de K_2O contenus dans chaque extraits répété du sol Blaj
(0 — 20 cm.)

Pour le cas où :

1. La concentration de la solution extractive de $CiNH_4$ a été respectivement : 0,1 et 1,0 normale.
2. Chacune des solutions ci-dessus a gardé la même concentration dans le système "sol-solution".

Tableau des valeurs corrigés sur la base de la rectification des courbes
inscrites à l'aide des données du tableau I.

Extraits répétés	Concentration initiale de la solution de $CiNH_4$		Zone où les valeurs :
	0,1 n	0,1 n	
a_1	0,970	2,150	Croissent avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.
a_2	0,720	1,500	
a_3	0,570	1,100	
a_4	0,500	0,870	
a_5	0,450	0,730	
a_6	0,380	0,600	
a_7	0,340	0,450	
a_8	0,290	0,400	
a_9	0,280	0,340	
a_{10}	0,260	0,320	
a_{11}	0,250	0,300	S'abaissent avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.
a_{12}	0,245	0,280	
a_{13}	0,240	0,260	
a_{14}	0,233	0,245	
a_{15}			
a_{16}	0,230	0,229	
a_{17}	0,227	0,220	
a_{18}	0,225	0,200	
a_{19}	0,223	0,190	
a_{20}	0,221	0,170	
	0,220	0,160	
$a_1 - a_{20}$	7,074	10,7140	

2° Aussi comme dans le cas du calcium, les courbes, — représentant la variation de la quantité de K_2O déplaçable, pour des concentrations différentes de la solution extractive, — s'entre-coupent, après un certain nombre d'extractions répétées, dans un point, qui représente, au cours de l'extraction du sol, le moment où les quantités extraites de K_2O sont indépendantes de la concentration de la solution extractive. A la gauche et à la droite de ce point d'intersection des courbes, on trouve, aussi comme dans le cas du calcium, deux zones, à savoir :

a) La zone d'augmentation des quantités de K_2O extraites, avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive.

b) La zone de diminution des quantités de K_2O extraites, avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive. Aussi comme dans le cas du calcium, cette augmentation ou diminution des valeurs avec l'augmentation de la concentration de la solution extractive n'est pas proportionnelle mais d'autant plus petite pour l'augmentation des valeurs, et d'autant plus grande pour leur diminution, que le nombre des extractions répétées est plus grand.

En comparant de ce point de vue, les courbes qui représentent la variation des quantités de CaO et K_2O , en fonction du nombre d'extractions répétées et pour des concentrations différentes de la solution extractive, on constate ce qui suit :

a) Pour une même solution extractive, la quantité de bases sorties dans chaque extraction répétée, rapportée à celle trouvée dans le sol, est plus petite dans le cas du potassium. De ce fait il s'ensuit que la force de rétention que possède le sol pour le potassium est plus grande que pour le calcium, et que par conséquent le potassium est plus difficilement et moins déplaçable que le calcium.

b) Le point d'intersection des courbes, qui détermine les deux zones de séparation est plus éloigné dans le cas du potassium que dans le cas du calcium. Cela signifie que les deux facteurs antagonistes (3), qui déterminent la sortie des bases dans chaque extraction répétée, sont en équilibre, après un plus grand nombre d'extractions répétées dans le cas du potassium, que dans celui du calcium. Nous verrons ultérieurement l'explication de ce fait.

3° Une troisième conclusion qu'on déduit en examinant les courbes inscrites dans le graphique l'est la suivante : aussi comme dans le cas du calcium après un certain nombre d'extractions répétées, chaque courbe de notre graphique devient une ligne droite, qui tend à rencontrer l'abscisse d'autant plus loin, que la concentration de la solution, qui a servi à l'extraction du sol, a été plus petite.

Eu prolongeant, au cas de chaque courbe, la ligne droite résultée des valeurs des dernières extractions, on atteint l'abscisse. Par cette opération d'extrapolation on pourra trouver pour chaque concentration de la solution extractive quel est le nombre total des extractions nécessaires pour épuiser le sol en bases déplaçables et quel est le contenu en bases de chaque extrait, résulté par extrapolation.

(3) Le facteur « action solubilisante » et « force de rétention » des bases dans le sol, vus dans la note précédente.

En additionnant les quantités de K_2O trouvées dans chacun des extraits effectués et de ceux résultant de l'extrapolation, on trouvera, pour chaque concentration de la solution extractive, la quantité totale de potassium déplaçable du sol, comme il est facile à comprendre, cette quantité totale trouvée devrait être la même, c'est-à-dire indépendante de la concentration de la solution extractive. Ce qu'on peut le voir du tableau II'.

Le nombre nécessaire d'extraction, pour que par extrapolation on obtienne les mêmes résultats, est, comme on peut le voir dans notre graphique, d'environ 12 (4), soit pour le cas où la concentration de

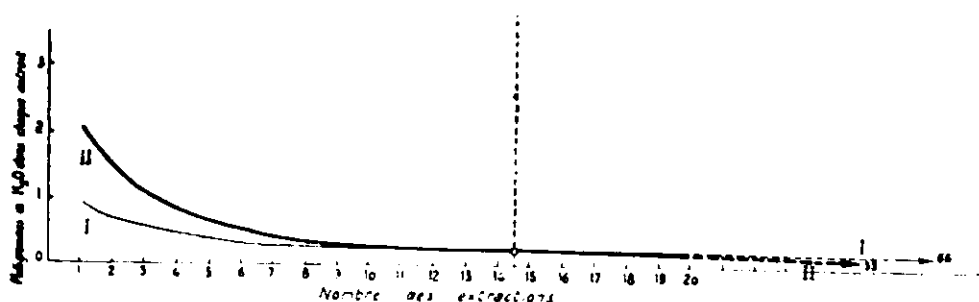


TABLEAU II'.

Mg. de K_2O déplaçables trouvés pour le sol Blaj (0 — 20 cm.)

Par extraction répétée du sol, vingt fois et par extrapolation extérieure de la courbe rectifiée, résultant des vingt valeurs déterminées.

Milligrammes de K_2O déplaçable	Pour le cas où la concentration de la solution extractive de $ClNH_4$ a été :			
	0,1 n		1,0 n	
Déterminés dans les premiers vingt extraits effectués, corrigés par la rectification de la courbe et inscrits dans le Tableau I'.....	$a_1 - a_{17}$	6,185	$a_1 - a_{20}$	10,714
Trouvés dans les extraits et résultant des extrapolations	$a_{17} - a_{23}$	5,356	$a_{21} - a_{23}$	1,00
Dans vingt g. de sol.....		11,541		11,714
Dans 100 g. de sol.		57.705		58,570

la solution extractive a été décimale, soit pour le cas où cette concentration a été normale.

Des recherches ultérieures auront comme but de prouver la généralité des conclusions sorties du présent travail.

(4) Cela parce que après 8 extractions, dans le cas où la concentration de la solution extractive a été décimale et 9 extractions dans le cas où cette concentration a été normale, les valeurs déterminées dans les extraits effectués s'inscrivent sur une ligne droite.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

TABLEAU III.

Mg. de K_2O déplaçables du sol Blaj ($0 - 20 \text{ cm}^3$.)

Déterminées par la méthode des réactions répétées.

Sol pris pour la détermination : 20 g. Solution extractive employée : 60 cm^3 .Extrait dans lequel on a effectué la détermination des K_2O : 20 cm^3 .

Concentration ammoniacale dans le système : constante.

Solution extractive employée : CINH_4 de concentration :

Extraits répétés	0,1 n		1,0 n			
	cm ³ de CINH ₄ n/10 ajoutés après pipé- tage, pour garder constante la concen- tration dans le sys- tème. (Le reste jusqu'à 20 cm ³ étant complété par de l'eau.)	Déterminations exécutées par		cm ³ de CINH ₄ n/10 ajouter après pipé- tage pour garder constante la concen- tration dans le sys- tème. (Le reste jusqu'à 20 cm ³ étant complété Par de l'eau.)	Déterminations exécutées par	
		M. Ionescu	P. Stancovic		P. Stancovic	P. Stancovic
a ₁	20,00	0,97	0,97	20,00	2,13	2,18
a ₂	12,78	0,70	0,70	18,90	1,49	1,52
a ₃	12,20	0,62	0,59	18,00	1,16	1,05
a ₄	12,00	0,50	0,50	18,12	0,87	0,87
a ₅	11,68	0,45	0,50	18,16	0,78	0,69
a ₆	11,60	0,38	0,39	18,16	0,65	0,35
a ₇	11,34	0,35	0,37	18,16	0,46	0,45
a ₈	11,16	0,35	0,24	17,80	0,39	0,41
a ₉	11,12	0,32	0,33	17,88	0,34	0,35
a ₁₀	11,38	0,28	0,28	17,84	0,33	0,32
a ₁₁	11,40	0,32	0,34	18,04	0,32	0,35
a ₁₂	11,40	0,28	0,32	18,08	0,28	0,34
a ₁₃	11,50	0,25	0,25	18,20	0,29	0,30
a ₁₄	11,68	0,24	0,27	18,00	0,29	0,29
a ₁₅	12,28	0,27	0,30	18,12	0,29	0,28
a ₁₆	11,88	0,25	—	18,12	0,23	0,24
a ₁₇				18,00	0,22	0,22
a ₁₈				18,00	0,21	0,19
a ₁₉				18,04	0,21	0,14
a ₂₀				18,01	0,20	0,12

Les valeurs inscrites dans le tableau I représentant la moyenne de celles déterminées expérimentalement et inscrites dans le tableau III. Dans ce dernier tableau sont inscrites aussi les données résultant des conditions dans lesquelles on a fait les déterminations.

Les conditions dans lesquelles on a obtenu les extraits nécessaires à la détermination du potassium, sont identiques à celles établies dans le cas de la détermination du calcium et qui ont été précisées dans notre travail antérieur, cité ci-dessus.

Les conditions dans lesquelles on a déterminé le potassium dans les extraits obtenus ont été les suivantes : on évapore l'extrait à sec, dans une capsule ; on traite le résidu obtenu avec 2 cm^3 NO_3H , pour détruire la substance organique, ensuite avec de l'acide chlorhydrique, pour l'insolubilisation de la silice, et on évapore de nouveau à sec. Le contenu de la capsule est traité ensuite avec 1-3 cm^3 d'une solution d'oxalate d'ammonium de sorte que l'excès ne soit pas trop grand, et avec 2-3 gouttes d'ammoniaque conc. : on

chauffe environ 20 minutes au bain-marie, on traite à l'eau chaude ammoniacale et on sépare le calcium par filtration. On évapore le filtrat à sec, et ensuite on élimine des sels d'ammonium par calcination légère.

Dans le résidu obtenu, dissous dans 2 cm³ eau distillée, on détermine le potassium d'après Behrens (5) de la manière suivante : on traite la solution obtenue avec 1 cm³ solution de NO₂Na pur (50 0/0) et ensuite 2 cm³ d'une solution acétique de Cl₂Co (150 g. Cl₂Co + 150 cm³ acide acétique au litre). On agite environ 1 minute avec une baguette, on laisse la capsule reposer pendant 30 minutes, on le met ensuite 3 minutes au bain-marie, et ensuite après refroidissement on filtre le précipité formé à travers un creuset poreux König qui est ensuite lavé avec une solution de 2,5 0/0 de sulfate de sodium. On introduit ensuite le creuset avec le précipité dans un verre contenant environ 70 cm³ d'eau distillée bouillante (non réductrice), 2 cm³ d'acide sulfurique 50 0/0 (non réducteur), et un volume bien déterminé d'une solution de MnO₄K $\frac{n}{20}$ ou $\frac{n}{50}$ de facteur connu. On chauffe légèrement peu de temps le contenu du verre jusqu'à dissolution du précipité, après quoi on titre l'excès du permanganate avec une solution d'acide oxalique $\frac{n}{20}$ de facteur

connu. Les centimètres cubes γ de permanganate $\frac{n}{50}$ employés, multipliés par un facteur qui varie de 0,1529 jusqu'au 0,1700, selon que le nombre des centimètres cubes de permanganate varie aussi de 1,0 jusqu'à 50, nous donnera la quantité de K₂O en milligrammes.

Ce facteur, différant pour chaque volume de permanganate employé, peut être trouvé dans le tableau de Behrens, ou, en son absence, nous proposons la formule suivante pour trouver la quantité de K₂O :

$$\text{mg- K}_2\text{O} = 0,1529 x + 0,000342 x^2 - 0,000342 x$$

où x , représente le nombre de cm³ de permanganate $n/50$ employé ;
0,1529, la quantité de K₂O correspondante au premier cm³ de permanganate $n/50$ employé ;

0,000342, la croissance moyenne de la quantité de K₂O pour chaque cm³ de permanganate $n/50$.

(Institut des Recherches Agronomiques de Roumanie.
Station Chimique-Agronomique de Cluj.

(5) U. W. BEHRENS, *Ztschr. f. Pflanzenern., Düng. u. Bodenk., A.*, 1932, 24, 289; *Methoden für die Untersuchung des Bodens*, O. Lemmermann, II Teil, 1934, 39-41.

N° 13. — Etude comparative des méthodes employées pour le dosage de l'azote dans le tabac; par Jean VLADESCO et Jean ZAPOROJANU.

(17.9.1938.)

Les différentes méthodes préconisées pour le dosage de l'azote total ne donnent pas des résultats identiques lorsqu'on les applique comparativement au tabac. La teneur la plus élevée en azote est obtenue par la méthode de Förster. Par rapport à celle-ci, les autres méthodes déterminent des quantités d'azote de 1 à 10 0/0 plus faibles. Vérifiées sur les nitrates, les méthodes Förster et Iodlbauer seules réduisent intégralement l'azote nitrique en azote ammoniacal. Vérifiées sur la nicotine, les méthodes Iodlbauer, Förster, Gunning-Atterberg et Wilfarth-Böttcher sont les seules qui transforment complètement l'azote de la nicotine en azote ammoniacal.

Les autres méthodes ne réduisent l'azote de la nicotine qu'en proportion de 60 à 90 0/0. Les méthodes qui, appliquées au tabac, ont donné des teneurs plus faibles d'azote sont celles qui ne réduisent pas les nitrates, ou qui ne réduisent que partiellement la nicotine. Les méthodes à recommander pour le tabac sont: Förster, qui est la plus exacte, et Gunning-Atterberg, qui est la plus commode à appliquer. L'erreur en moins de la méthode de Gunning-Atterberg par rapport à celle de Förster est de 3 0/0 d'azote au maximum.

Les méthodes recommandées pour le dosage de l'azote total de la matière végétale sont assez nombreuses. Pour cette raison et pour d'autres causes comme les possibilités du laboratoire, ou la préférence de l'expérimentateur, l'azote total du tabac est déterminé par des méthodes différentes.

Au point de vue de sa composition chimique, le tabac présente cette particularité que, outre les formes habituelles de l'azote (ammoniacal, aminique, amino-acide, albuminoïde, nitrique) rencontrées dans tout matériel végétal, il contient encore l'azote de l'alcaloïde, c'est-à-dire l'azote de la nicotine. Parmi toutes ces formes de l'azote, celles qui résistent le plus à l'attaque en présence des catalyseurs, c'est-à-dire qui se laissent le plus difficilement transformer en azote ammoniacal, sont l'azote des nitrates et celui de la nicotine.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposé de contrôler les méthodes recommandées pour le dosage de l'azote total, en les appliquant comparativement aux mêmes échantillons de tabac ou de nicotine, afin de nous rendre compte de leur valeur analytique.

Avant de décrire les caractéristiques des diverses méthodes, nous mentionnerons que la quantité de tabac, mise en œuvre à chaque fois, était de 1 g. environ et que la deuxième partie de chaque détermination c'est-à-dire la distillation de l'ammoniaque formée, a toujours été faite de la même manière. La distillation a été opérée en présence d'une solution de HONa 40 0/0, en excès, de 25 cm³ d'une solution de SK₂ 4 0/0 et de quelques granules de Zn.

Le distillat a été reçu dans 50 cm³ de SO₄H₂n/10, dont l'excès a été titré par HONan/10, en présence du rouge de méthyle.

Förster (1) recommande l'attaque de la matière organique par un mélange d'acide phénolsulfonique, thiosulfate de sodium, acide sulfurique conc. et mercure. (Le réactif phénolsulfonique se prépare en mélangeant 60 g. C₆H₅OH à 1000 cm³ SO₄H₂ conc.).

Dans une première modification de cette méthode, appliquée surtout aux engrais, la quantité de thiosulfate est réduite à 12 g. et l'on introduit de l'anhydride phosphorique dans le réactif phénolsulfonique qui prend la composition suivante : 40 g. C₆H₅OH + 1000 cm³ SO₄H₂ conc. + 200 g. P₂O₅.

Une deuxième modification de Förster consiste à remplacer le réactif phénolsulfonique par l'acide salicylsulfonique. Ce réactif se prépare par le mélange de 60 g. HO.C₆H₄.CO₂H avec 1000 cm³ SO₄H₂ conc. Burgevin (2) recommande cette modification au cas de la présence des nitrates dans le matériel à analyser, et réduit la proportion d'acide salicylique à 50 g.

Iodlbauer (3) attaque la substance à analyser par l'acide phénolsulfonique (40 g. C₆H₅OH + 1000 cm³ SO₄H₂ conc.), 2-3 g. de poudre de Zn et du mercure.

Une modification de cette méthode consiste à remplacer le phénol par l'acide benzoïque (75 g. C₆H₅CO₂H + 1000 cm³ SO₄H₂ conc.).

Gunning-Atterberg (4) préconise l'acide sulfurique, le mercure et le sulfate de potassium, tandis que Arnold (5) remplace le sulfate de potassium par l'oxyde de cuivre.

Wilfarth (6) emploie le mercure et l'acide sulfurique conc., ou un mélange d'acides sulfuriques concentré et fumant.

Wilfarth-Böttcher (7) recommande le mercure et un mélange de : 1000 cm³ SO₄H₂ conc. + 200 g. P₂O₅.

Résultats.

L'examen du tableau n° 1 permet de constater que le taux le plus élevé d'azote dans le tabac analysé a été obtenu par la méthode initiale de Förster (3,29 0/0) que, pour cette raison, nous considérerons, conventionnellement, comme *standard* c'est-à-dire que nous la prendrons comme base de comparaison pour les autres méthodes.

Des valeurs très voisines ont été trouvées par les méthodes : Gunning-Atterberg (3,26 0/0), Förster 2^e modification (3,26 0/0) et Iodlbauer (3,24 0/0). Par rapport à la méthode Förster-standard, ces méthodes donnent des erreurs en moins comprises entre 1 et 1,5 0/0 d'azote. Des quantités plus faibles d'azote sont données par les méthodes : Förster 1^{re} modification (3,19 0/0), Burgevin (3,14 0/0) et Wilfarth-Böttcher (3,09 0/0). Les erreurs en moins de ces méthodes par rapport à celle de Förster standard sont comprises entre 3 et 6 0/0 d'azote. Les méthodes restantes, quoique appliquées aux mêmes échantillons de tabac, nous ont donné des taux très faibles d'azote : Wilfarth 2,95 0/0, Arnold 2,93 0/0, l'erreur en moins, par rapport à Förster standard, dépassant 10 0/0. Le fait que la

TABLEAU I.

Méthodes	Tabac	Azote total corresp.	Azote total 0/0 de tabac	Moyenne	Différence entre la méthode em- ployée et la mé- thode standard, exprimée en 0/0 d'azote	Observations
		g.	g.	g.		
Arnold.....	{ 1,0837 1,0818	{ 0,031615 0,031722	{ 2,920 2,932	2,95	— 10,9	{ Attaque et décoloration rela- tivement faciles.
Wilfarth....	{ 1,0408 1,0615	{ 0,030724 0,031261	{ 2,952 2,945	2,95	— 10,3	{ Attaque et décoloration fa- ciles.
Iodlbauer (modifiée)...	{ 1,0173 1,0543	{ 0,029804 0,031261	{ 2,930 2,965	2,95	— 10,3	{ Attaque et décoloration très difficiles, après 48 heures. Di- minution du liquide, tendances de solidification. Ajouté SO_3H_2 conc.
Wilfarth- Böttcher....	{ 1,0520 1,0881	{ 0,032566 0,033640	{ 3,096 3,092	3,09	— 6,1	{ Attaque et décoloration fa- ciles.
Burgevin (Förster mo- dif).....	{ 0,9960 1,1191	{ 0,031345 0,035142	{ 3,147 3,140	3,14	— 4,6	{ Attaque et décoloration très difficiles, après 36 heures.
Förster (1 ^{re} modif.).....	{ 1,0666 1,0032	{ 0,034177 0,031766	{ 3,204 3,168	3,19	— 3,0	{ Attaque et décoloration rela- tivement faciles.
Iodlbauer...	{ 0,8916 1,0726	{ 0,028730 0,035020	{ 3,222 3,264	3,34	— 1,5	{ Décoloration difficile. Dimi- nution du liquide, ajouté SO_3H_2 conc.
Förster (2 ^{me} modif.).....	{ 1,1022 1,0614	{ 0,035941 0,034483	{ 3,261 3,249	3,26	— 0,9	{ Attaque et décoloration rela- tivement faciles.
Ganning-At- terberg.....	{ 0,9950 1,0145	{ 0,032489 0,033026	{ 3,265 3,255	3,26	— 0,9	{ Attaque et décoloration très faciles, 4-6 heures.
Förster.....	{ 1,0672 1,0627	{ 0,035097 0,035557	{ 3,289 3,284	3,29	Standard	{ Attaque et décoloration très faciles, 4-6 heures.

méthode de Iodlbauer modifiée (2,95 0/0) entre aussi dans ce dernier groupe ne saurait surprendre, car on a observé que tant la méthode de Iodlbauer initiale que ses variantes, ne se prêtent pas aussi aisément que les autres, au dosage de l'azote total du tabac. On a constaté que l'attaque, comme aussi la décoloration de la masse organique du Kjeldahl, se font très difficilement. Tandis que dans la majorité des méthodes, une ébullition de 4 à 6 heures amène la décoloration complète, le procédé de Iodlbauer demande 24 ou même 48 heures pour arriver à ce stade. A cause de l'ébullition prolongée, il se produit une diminution de volume du liquide du Kjeldahl, la masse organique devient pâteuse, ce qui nous a déterminé à ajouter de l'acide sulfurique concentré pour éviter la carbonisation de la substance. Pour ces raisons, les erreurs d'analyse entre des épreuves parallèles atteignent 1 0/0 dans la méthode de Iodlbauer et ses variantes, alors qu'elles oscillent entre 0,1 et 0,4 pour les autres méthodes. Les difficultés mentionnées plus haut apparaissent aussi en partie dans les modifications Förster, donc là où l'acide phénolsulfonique a été remplacé par l'acide salicylsulfonique.

Pour expliquer les différences ci-dessus, nous avons contrôlé les méthodes en les appliquant aux nitrates et à la nicotine. Pour avoir des résultats comparables, nous avons respecté les mêmes conditions de travail, c'est-à-dire que l'attaque de la substance a été faite dans l'espace de 6 heures. C'est l'intervalle de temps pendant lequel a été détruite la matière organique par les méthodes de Förster (initial), Gunning-Atterberg et autres. Faisons remarquer tout d'abord que la réduction de l'azote de la nicotine en azote ammoniacal est, outre la méthode, en fonction de la durée de l'attaque.

Comme il fallait s'y attendre, dans le cas des nitrates (NO_3K pro. anal.) aucune des méthodes, sauf celles de Förster et de Iodlbauer, ne réduisent l'azote nitrique en azote ammoniacal. La réduction des nitrates par la méthode Förster modifiée (avec l'acide salicylsulfonique) proposée par Burgevin est en proportion de 98 0/0.

Dans le cas de la nicotine (voir tableau n° 2) on observe que la réduction intégrale de l'azote de la nicotine en azote ammoniacal n'a lieu que par les méthodes : Förster, Iodlbauer, Gunning-Atterberg et Wilfarth-Böttcher; de sorte que SO_4K_2 utilisé par Gunning, et P_2O_5 , employé par Wilfarth-Böttcher, sont des catalyseurs suffisamment aptes à transformer la nicotine. Dans les méthodes suivantes : Wilfarth, où le catalyseur est le mercure seul, et Arnold, où il est formé de mercure et d'oxyde de cuivre, la réduction de la nicotine est seulement partielle, en proportion de 80-90 0/0. Dans le cas de la méthode recommandée par Burgevin (Förster avec acide salicylsulfonique) où la nicotine n'est réduite qu'en proportion de 60 0/0 environ, les résultats sont intéressants. Comme l'agent réducteur dans cette méthode est le même que dans la méthode de Förster initiale (thiosulfate de sodium), où la réduction de la nicotine est intégrale,

TABLEAU II.

Méthode	Azote nicotinique		Nicotine				0/0 de nicotine déterminée
	calculé	trouvé	calculée	trouvée	différence	différence 0/0	
Burgevin	0,0175	0,01065	0,1013	0,06162	- 0,0397	- 39,17	60,8
	—	0,01027	—	0,05944	- 0,0419	- 41,32	58,7
Wilfarth	—	0,01404	—	0,08122	- 0,0201	- 19,82	80,2
	—	0,01614	—	0,09342	- 0,0079	- 7,77	92,2
Arnold	—	0,01577	—	0,09123	- 0,0101	- 9,94	90,1
	—	0,01637	—	0,09472	- 0,0066	- 6,49	93,5
Wilfarth-Böttcher	—	0,01727	—	0,09995	- 0,0014	- 1,33	98,7
	—	0,01742	—	0,10082	- 0,0005	- 0,47	99,5
Iodlbauer	—	0,01780	—	0,10300	+ 0,0017	+ 1,67	101,7
	—	0,01756	—	0,10163	+ 0,0003	+ 0,32	100,3
Gunning-Atterberg	—	0,01772	—	0,10256	+ 0,0013	+ 1,24	101,2
	—	0,01780	—	0,10300	+ 0,0017	+ 1,07	101,7
Förster	—	0,01787	—	0,10343	+ 0,0021	+ 2,10	102,1
	—	0,01780	—	0,10300	+ 0,0017	+ 1,67	101,7

nous supposons qu'en présence de l'acide salicylique, la nicotine formerait une combinaison assez stable, envers laquelle le thiosulfate ne réagirait pas complètement.

En général, on observe que les méthodes qui ont donné des taux

minimes d'azote dans le tabac sont celles qui ne réduisent pas les nitrates, ou qui ne réduisent que partiellement la nicotine. En éliminant ces méthodes, ainsi que celles qui se sont montrées difficiles par leur application au tabac, il demeure que la seule méthode valable pour cette plante, dans toutes les conditions, est la méthode de Förster initiale. Par comparaison avec elle, on a constaté que la méthode de Gunning-Atterberg s'en rapproche beaucoup. Elle est plus aisée dans son application au tabac que la méthode de Förster et donne des résultats très voisins quoiqu'elle ne réduise pas les nitrates. Ceci signifie que les nitrates sont en quantité très faibles dans le tabac et que, d'autre part, les substances réductrices présentes dans cette plante, en proportions parfois assez grandes, contribuent à la réduction des nitrates au cours de l'attaque [Schmuck (8)].

Comme la méthode de Gunning-Atterberg est celle qui est le plus employée pour le dosage de l'azote du tabac, nous nous sommes proposé de savoir si, en diminuant la quantité de SO_4K_2 , les résultats restent les mêmes. Nous avons expérimenté sur les mêmes échantillons de tabac, avec 15, 10 et 5 g. de SO_4K_2 . Les chiffres du tableau n° 3 prouvent que l'attaque peut se faire avec 5 g. seulement de sulfate, sans que la méthode perde de sa valeur analytique, on réalise, même une économie importante de substance.

TABLEAU III.

Méthode Gunning- Atterberg 20 cm ³ $\text{SO}_4\text{H}_2 + 1 \text{ g. Hg} + \dots$	Tabac g.	Azote total corresp. g.	Azote total 0/0 de tabac g.	Moyenne g.	Erreur entre deux échant. ident. exprimée en 0/0 d'azote
15 g. SO_4K_2	0,9950	0,032489	3,265	3,26	0,30
	1,0145	0,033026	3,255		
10 g. SO_4K_2	1,1260	0,036785	3,267	3,26	0,28
	1,1809	0,038472	3,258		
5 g. SO_4K_2	1,0581	0,034483	3,265	3,26 [*]	0,37
	1,0482	0,034100	3,253		

Afin de nous renseigner sur les grandeurs que peuvent atteindre les différences analytiques entre les méthodes Förster et Gunning-Atterberg, lorsqu'elles sont appliquées en grandes séries au tabac, nous avons entrepris les recherches mentionnées plus loin. Nous avons utilisé un matériel important et aussi varié que possible, à savoir :

La feuille (tableau n° 4), l'inflorescence (tableau n° 5), la tige (tableau n° 6) et la racine du tabac (tableau n° 7) récoltées à divers stades de développement, puis la semence de différentes variétés de tabac (tableau n° 8).

Dans tous les cas, et indépendamment de l'organe de la plante, il se confirme que par la méthode de Gunning-Atterberg on obtient des quantités plus faibles d'azote que par la méthode de Förster. La différence est comprise entre 0 et 3 0/0. Dans les expériences précédentes, cette erreur n'atteignait que 1 0/0 (voir tableau n° 1).

La différence entre les résultats des deux méthodes doit être attribuée à l'azote nitrique, seule forme d'azote qui n'est pas dosée

TABLEAU IV.
Feuille du tabac.

Date de la récolte	Méthode		Différence	Gunning- Atterb. 100 Förster
	Förster	Gunning- Atterberg		
16 VII	2,618	2,558	0,060	97,7
27 —	2,279	2,254	0,025	98,9
3 VIII	2,109	2,152	0,047	99,2
8 —	2,054	2,005	0,049	97,6
17 —	1,864	1,876	— 0,012	100,6
21 —	1,916	1,870	0,046	97,6
26 —	1,907	1,890	0,017	99,1
31 —	1,868	1,843	0,025	98,7
16 IX	1,676	1,650	0,026	98,4

TABLEAU V.
Inflorescence du tabac.

Date de la récolte	Méthode		Différence	Gunning- Atterb. 100 Förster
	Förster	Gunning- Atterberg		
2 VII	5,539	5,538	0,001	100,0
5 —	5,165	5,155	0,010	99,8
10 —	4,440	4,415	0,025	99,4
19 —	3,470	3,484	— 0,014	100,4
24 —	3,745	3,725	0,020	99,5
27 —	3,518	3,474	0,044	98,7
31 —	3,167	3,159	0,008	99,7
8 VIII	2,778	2,735	0,043	98,5
17 —	2,673	2,657	0,016	99,4
21 —	2,942	2,987	— 0,045	101,5
31 —	2,710	2,682	0,028	99,0
15 IX	2,747	2,708	0,039	98,6
10 —	2,575	2,537	0,038	99,3
16 —	2,370	2,348	0,022	99,1

TABLEAU VI.
Tige du tabac.

Date de la récolte	Méthode		Différence	Gunning- Atterb. 100 Förster
	Förster	Gunning- Atterberg		
11 VI	1,316	1,292	0,024	98,2
19 —	0,897	0,873	0,024	97,3
23 —	1,081	1,017	0,064	96,9
5 VII	1,078	1,057	0,021	98,0
10 —	0,874	0,855	0,019	97,8
13 —	0,825	0,808	0,017	97,9
19 —	0,706	0,709	— 0,003	100,4
31 —	0,474	0,470	0,004	99,1
3 VIII	0,462	0,467	— 0,005	101,1
13 —	0,434	0,448	— 0,018	103,2
26 —	0,360	0,376	— 0,016	102,8
31 —	0,475	0,468	0,007	98,5
5 IX	0,495	0,499	— 0,004	100,8

par la méthode Gunning-Atterberg. Il semble que les variations des différences entre les deux méthodes devraient être en concordance avec la variation des nitrates dans les différents organes de la plante, au cours de la végétation. Il n'en est toutefois pas ainsi parce que, comme nous l'avons déjà dit, les nitrates sont en quantités très faibles dans la plante et, d'autre part, interviennent les

erreurs analytiques inhérentes aux méthodes, qui, peuvent être en plus ou en moins.

TABLEAU VII.

Racine du tabac.

Date de la récolte	Méthode		Différence	Gunning- Atterb. 100 Förster
	Förster	Gunning- Atterberg		
26 VI	1,815	1,781	0,034	98,1
3 VII	1,635	1,637	0,018	98,9
10 —	1,435	1,438	— 0,003	100,2
17 —	1,207	1,219	— 0,012	101,0
31 —	1,131	1,113	0,018	98,4
7 VIII	1,063	1,045	0,038	96,5
21 —	0,975	0,972	0,003	99,7

TABLEAU VIII.

Semence du tabac.

Variété	Méthode		Différence	Gunning- Atterb. 100 Förster
	Förster	Gunning- Atterberg		
Iaka	4,008	3,950	0,058	98,6
Molovata	3,900	3,813	0,087	97,8
Ghimpati	3,938	3,856	0,082	97,9
Ialomitza	4,119	4,067	0,052	98,7
Banat	4,083	4,061	0,022	99,5
Satmarean	3,846	3,817	0,029	99,2

Nous ferons remarquer que pour la tige où nous avons eu un matériel qui n'était pas parfaitement homogène, parce que ne pouvant pas être réduit en poudre assez fine, les résultats analytiques sont moins concordants. Dans de nombreuses prises, le pour cent de l'azote donné par Gunning-Atterberg dépasse celui obtenu par Förster, ce qui est inadmissible.

En lignes générales, tenant compte du fait que les erreurs analytiques de la méthode de Gunning-Atterberg à l'égard de celle de Förster ne dépassent pas 3 0/0, la méthode de Gunning-Atterberg peut être adoptée dans les recherches industrielles, car elle a l'avantage d'être plus commode.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) FÖRSTER O., *Chem. Z.*, 1889, 13, 229 ; 1890, 14, 1673 ; 1899, 23, 197.
- (2) BUROEVIN M., *Annales Agronomiques*, 1932, 5, 608.
- (3) IODLEBAUER, *Landw. Vers. Stat.*, 1888, 35, 447.
- (4) GUNNING-ATTERBERG, *Z. anal. Chem.*, 1899, 28, 188 ; *Landw. Vers. Stat.*, 1902, 57, 15 ; 1903, 58, 141 ; 1904, 59, 215.
- (5) ARNOLD, König I. *Unters. Landw. Wichtiger Stoffe* Bd. I, 218-223.
- (6) WILFARTE, *Z. anal. Chem.*, 1888, 27, 411.
- (7) WILFARTE-BÖTTCHER, *Chem. Z.*, 1885, 9, 286.
- (8) SCHMUCK A., *La Chimie du Tabac*, 1930, Kraanodar U.R.S.S.

(Institut de Recherches sur le Tabac. Section Chimique,
Baneasa-Bucarest-Roumanie.)

N° 14. — Étude conductimétrique de la neutralisation et du déplacement de l'acide molybdique et de la précipitation du molybdate de plomb ; par J. BYE.

(18.9.1938.)

La courbe de neutralisation de l'acide molybdique jaune présente une brisure correspondant à la formation du tétramolybdate, et une seconde brisure correspondant au molybdate normal.

L'étude conductimétrique de l'action de l'acide chlorhydrique sur une solution de molybdate normal, et de la précipitation du molybdate de plomb dans les solutions de molybdates alcalins confirme ces résultats.

1° Courbes de neutralisation et de déplacement.

La courbe conductimétrique de neutralisation de l'acide molybdique ne semble pas avoir été jusqu'ici établie. Jander, Jahr et Heukeshoven (1) ont suivi conductimétriquement le déplacement de l'acide molybdique par l'acide nitrique ; Britton et German (2) par l'acide chlorhydrique.

J'ai étudié par la même méthode la neutralisation d'une solution d'acide molybdique jaune (0,015 MoO₃ au litre) par une solution demi-normale de soude. Les résultats sont représentés par la courbe C de la figure 1. Cette courbe présente deux brisures. La première correspond au quart de la quantité théorique de réactif, c'est-à-dire à la formation du tétramolybdate. Ce résultat est en accord avec les mesures potentiométriques de Travers et Malaprade (3).

J'ai étudié de même le déplacement de l'acide molybdique par l'acide chlorhydrique. La solution initiale de molybdate neutre contient 0,015 molécule-gramme de molybdate au litre. Le titre de l'acide chlorhydrique est 1,060. Les résultats sont représentés par la courbe B de la figure 1. Cette courbe présente une brisure correspondant au déplacement des 3/4 de l'acide molybdique. Ce résultat est en accord avec ceux de Britton et German, de même qu'avec ceux de Travers et Malaprade, mais non avec ceux de Jander, Jahr et Heukeshoven, qui trouvent 4 brisures, correspondant aux compositions :



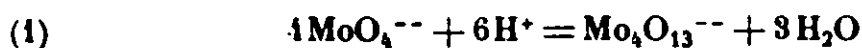
Il est vrai que ces auteurs ont opéré avec des solutions plus concentrées (0,2 MoO₄Na₂ par litre).

(1) JANDER G., JAHR K. F. et HEUKESHOVEN W. *Z. anorg. Chem.*, 1930, 194, 406.

(2) BRITTON H. Th. et GERMAN W. L. *J. Chem. Soc.*, 1930, 2158.

(3) TRAVERS A. et MALAPRADE L. *C. R.*, 183, 1926, 292, 553 ; et *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39 1412.

Toutes les courbes qui ne font intervenir que le tétramolybdate s'interpréteraient bien en admettant que la réaction :



est totale et que l'acide $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{H}_2$ est un acide fort. Mais cette hypothèse n'explique convenablement que la position de la brisure, et elle se heurte à d'autres phénomènes.

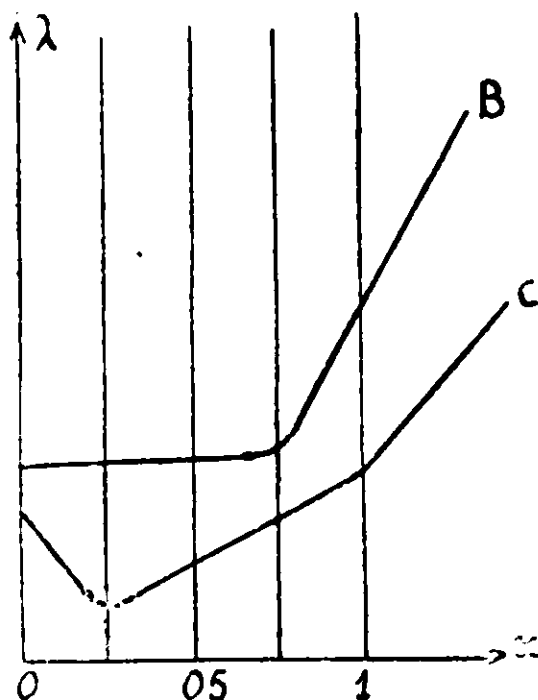


Fig. 1.

Abcisses : ClH (B) ou HONa (C).

1 correspond au déplacement total ou à la neutralisation totale.

Ordonnées : Conductibilité.

2° Précipitation du molybdate de plomb dans les solutions de molybdates de sodium.

Les solutions de molybdates employées contiennent 0,0125 molécule-gramme d'anhydride molybdique par litre. Le réactif est du nitrate de plomb à une demi-molécule-gramme par litre. Les résultats sont représentés par les courbes 1, II, III et IV de la figure 2. Ces courbes correspondent respectivement aux mono-, bi-, tri- et tétra-molybdates de sodium.

La courbe II (DEFG) représente le type général de ces courbes :

a) *Un palier presque horizontal DE*, que l'on peut expliquer par la réaction :



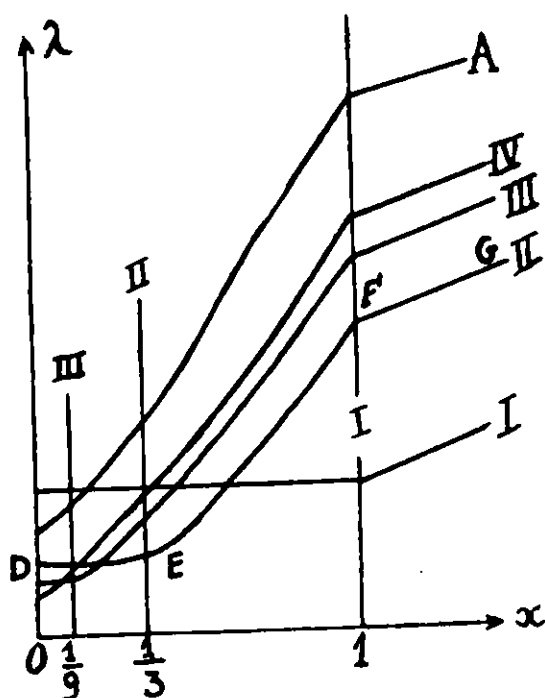


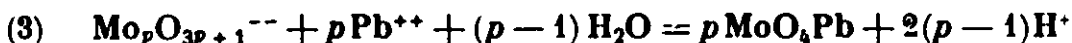
Fig. 2.

Abcisses : Nitrate de plomb.

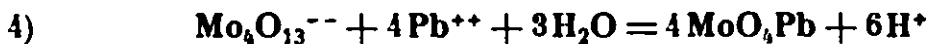
1 correspond à la précipitation totale à l'état de molybdate neutre de plomb.

Ordonnées : Conductibilité.

b) Une branche fortement ascendante *EF*, le long de laquelle on peut admettre que se produisent des réactions du type :



et en particulier :



Ces réactions, qui produisent des ions H^+ , d'une grande mobilité, expliquent l'accroissement rapide de la conductibilité.

c) Une branche *FG* correspondant à l'excès de réactif.

Si l'hypothèse énoncée à la fin de la première partie est valable, la brisure *E* doit se produire au point où la solution présente la composition du tétra molybdate, c'est-à-dire à l'aplomb des verticales marquées *II* et *III* pour les courbes *II* et *III*. La courbe *IV* ne devrait pas présenter la brisure *E*. En réalité, la courbe *IV* présente comme un résidu du palier *DE*. Pour les courbes *II* et *III*, le coude *E* se produit dans un milieu légèrement plus acide que le tétramolybdate.

De plus, les branches *EF* présentent une légère courbure, la concavité tournée vers le haut. Ceci implique que le nombre *p* de la réaction (3) va en croissant. A mesure que l'acidité augmente, le

nitrate de plomb s'attaque à des ions pins condensés. L'hypothèse énoncée à la fin de la première partie est donc trop simple pour expliquer tous les phénomènes.

Enfin, la courbe A de la figure 2 représente la précipitation, par la même solution de nitrate de plomb, d'une solution d'acide jaune contenant 0,015 MoO₃ par litre. Si l'on compare la conductibilité de l'acide molybdique à celle de l'acide nitrique qu'il a libéré, on voit que le premier est 5,15 fois moins conducteur que le second. Or les divers anions molybdiques, l'ion nitrique et l'ion chlorhydrique ont des conductibilités équivalentes très voisines (Cf. courbe B de la figure 1). D'autre part, les anions n'interviennent que peu dans la conductibilité des acides. Si l'on admet que l'acide jaune est un acide fort, ainsi que le montre la faible variation de sa conductibilité équivalente en fonction de la dilution, il faut admettre que son degré de polymérisation moyen est de l'ordre de 5, dans la solution examinée. L'hypothèse en question exigerait que ce degré de polymérisation fût égal à 4.

3° Précipitation de molybdate de plomb dans des solutions de molybdate de sodium acidifiées par l'acide chlorhydrique.

Le réactif est une solution de nitrate de plomb à 0,496 molécule-gramme par litre. Dans le vase à précipité, je mets 20 cm³ de molybdate neutre de sodium (0,297 molécule-gramme par litre) et une quantité variable d'acide chlorhydrique (1,060 ClH par litre). Le tout est étendu à 400 cm³.

Les courbes obtenues sont analogues à la courbe II. Le tableau suivant indique la position observée pour la brisure E et la position calculée en admettant qu'elle se produit lorsque la composition de la solution est celle du tétramolybdate.

Acide chlorhydrique..	1 cm ₃	2	3	4	5	6	7	8
E observé (cm ₃)	10,4	9,2	7,7	6,4	5,0	3,6	2,2	0,9
E calculé	10,9	9,1	7,7	6,2	4,8	3,4	2,0	0,6

Pour cette série de courbes, comme pour celles de la figure 2, l'hypothèse de la première partie explique la position de la brisure E. Mais ces courbes, comme celles de la figure 2, sont légèrement incurvées dans la partie EF.

4° Remarques sur la méthode employée.

La méthode employée est la méthode classique, sans précautions spéciales. Au cours d'une précipitation, la température n'a jamais varié que de quelques centièmes de degré. Mais les diverses précipitations ou neutralisations n'ont pas été effectuées à la même température. Celle-ci a varié de 24 à 29 degrés.

Seules les déterminations en milieu assez acide ont exigé quelques précautions. Notamment en ce qui concerne la précipitation de l'acide jaune (Courbe A). Dans les milieux acides, l'équilibre s'établit très lentement. Il a fallu attendre jusqu'à une heure pour

observer une conductibilité constante. En milieu neutre, la précipitation est par contre instantanée.

5° Conclusions.

Les diverses mesures faites montrent que, lorsqu'on acidifie une solution de molybdate de sodium, la nature de la réaction observée change brusquement au passage par le tétramolybdate.

Le même phénomène s'observe en neutralisant l'acide jaune.

Enfin, par addition de nitrate de plomb à un molybdate de sodium ou à l'acide jaune, on n'obtient que du *molybdate neutre* de plomb.

(Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté des Sciences d'Alger.)

N° 15. — Sur les chaleurs de formation (suite); par Raymond LAUTIE.

(18.9.1938.)

Les chaleurs moléculaires de formation des électrolytes, en solution très diluée, sont additives. Cette propriété est due à l'ionisation totale de ces composés.

Dans un précédent mémoire (1), j'avais désigné par (QS) la chaleur moléculaire de formation à 18°, sous une atmosphère, les éléments initiaux et le composé final étant dans leur état physique vrai; par (QD) la chaleur moléculaire de dissolution de ce composé dans beaucoup d'eau; enfin, par (QL) la chaleur de formation de la molécule de ce corps dissous dans une quantité pratiquement infinie d'eau à 18°.

$$\text{On a donc : } (QL) = (QS) + (QD)$$

J'avais montré alors que les (QS), les (QL) et les (QD) des corps d'une série de Carlsohn s'alignaient sous certaines conditions avec les (qs), (ql) et (qd) des halogénures de lithium correspondants. J'avais de plus constaté que dans les groupes isovalents (QL, ql), les droites étaient parallèles alors qu'elles ne l'étaient pas dans les groupes (QS, qs). En conséquence, une loi d'additivité ne pouvait être *suffisamment précise* que dans le premier cas. C'est sur ce dernier point que je veux revenir.

J'avais signalé que (qs) et (qd) étaient deux fonctions linéaires de (ql), l'hydrure excepté. Je généralise à présent ce premier résultat pour tous les halogénures inorganiques, à condition d'éliminer les hydrures et la plupart des fluorures.

$$\begin{aligned}
 (1) \quad (QS) &= a.(QL) + b \\
 (QD) &= (1 - a).(QL) - b
 \end{aligned}$$

(a) est positif; mais varie *assez* d'un métal à l'autre, sans toutefois le caractériser. Si (QL) est additive, puisque (a) n'est pas constant ou suffisamment constant, (QS) *n'est pas additive ou l'est grossièrement*.

L'expérience montre que les (QL) sont additives (Oswald). Pour les électrolytes, ceci tient à l'ionisation totale de ces corps dans l'eau, quand la dilution est suffisante. Les résultats qui vont suivre sont rapportés à 18°. Il est bien entendu que l'additivité se retrouve encore à des températures autres que 18°. Il suffit de modifier un peu la valeur de chaque incrément.

Le calcul des incréments ne peut être fait qu'en prenant pour un d'eux, *une valeur arbitraire*. J'ai posé : Na = 69,0 kilocalories/grs.

et non pas $(\dot{H}) = 0$ comme fait Oswald. Voici successivement les principaux modules et la comparaison entre les (QL) calculées et les valeurs expérimentales, en kilo-cal/mol.g.

La plupart de ces données sont extraites des Tables Internationales de Constantes, sauf celles relatives aux cyanures de rubidium et de caesium, aux halogénures de beryllium et à l'iodure stanneux qui proviennent de mes mesures personnelles.

La précision apparaît comme très satisfaisante, ce qui vérifie pleinement la règle d'additivité des chaleurs moléculaires d'ionisation (loi d'Oswald 1909).

Le tableau des modules montre qu'en général, pour un même élément, l'incrément varie avec la valence. Le fer fait pourtant exception. Les anions constitués par plusieurs atomes admettent un incrément caractéristique qui n'est pas calculable par additivité. Je n'ai indiqué que les principaux résultats pour des données qui paraissent sérieuses. J'ai écarté certains modules cependant intéressants, parce que les mesures expérimentales m'ont semblé encore insuffisantes. En particulier, j'estime qu'on doit avoir, ENVIRON :

$$\text{Sb}(3+) = 15 \text{ et } \text{Bi}(3+) = 42$$

En portant en abscisses les incréments alcalins et en ordonnées, les incréments des halogènes, j'ai *sensiblement une droite* dont s'écarte légèrement l'hydrogène (2), qui n'est d'ailleurs pas connu avec une grande précision. J'ai un *résultat analogue*, bien qu'un peu moins précis, avec la famille de l'oxygène.

Na	K	Rb	Cs	Li
F	Cl	Br	I	H
O	S	Se	Te	

Par contre, le groupe « Be, Mg, Ca, Sr, Ba » ne conduit pas à un alignement, sauf approximativement pour Ca, Sr, Ba.

De cet ensemble de faits, je déduis les alignements possibles

(2) Hydrogène des hydrures.

Li 1 + 77,9 H (hydrure) (- 29,8) Be 2 + 107,6 Zn 2 + 58,9 Ni 2 + 38,0 Al 3 + 160,1 O (oxyde) 17,8 OH 1 - 43,1 NO ₂ 1 - 38,4	Na 1 + 69,0 F 1 - 66,6 Mg 2 + 132,9 Cd 2 + 40,0 Co 2 + 39,0 In 3 + 61,2 S 2 - (- 32,8) H 1 + 11,4 NO ₂ 1 - 14	K 1 + 71,7 Cl 1 - 28,2 Ca 2 + 152,5 Cu 2 + 6,0 Fe 2 et 3 + 43,6 Ti 1 + 10,5 Se 2 - (- 49,7) CN 1 - (- 46,5) SO ₂ 2 - 188,6	Rb 1 + 72,4 Br 1 - 17,2 Sr 2 + 152,9 Ag 1 + (- 13,6) Mn 2 + 72,4 Tl 3 + 4,7 Te 2 - incertain CH ₃ CO ₂ 1 - 106,2 SO ₂ H 1 - 198	Cs 1 + 73,7 1 1 - 1,9 Ba 2 + 151,2 Sn 2 + 25,3 SH 1 - (- 7,6) SO ₂ 2 - 124	NH ₃ 1 + 43,1 Sn 4 + 43,6 CO ₂ 2 - 138,0 CO ₂ H 1 - 154
--	--	---	--	--	---

	HLi	FLi	CLi	BrLi	ILi	OLi ₂	HOLi
(QL) calc ...	48,1	141,5	106,1	95,1	79,8	173,6	121,0
(QL) expé ..	52,8	144,5	106,1	95,1	79,8	173,0	121,0
	CNLi	NO ₂ Li	CO ₂ Li ₂	SO ₂ Li ₂	HNa	FNa	ClNa
(Q [†]) calc ...	31,4	116,3	293,8	344,4	39,2	135,6	97,2
(QL) expé ..	31,3	116,3	293,9	344,3	39,2	135,7	97,1
	BrNa	INa	ONa ₂	OHNa	CNNa	NO ₂ Na	CO ₂ Na ₂
(QL) calc ...	86,2	70,9	155,8	112,1	22,5	107,4	276,0
(QL) expé ..	86,2	70,9	155,6	112,1	22,5	107,3	276,2
	SO ₂ Na ₂	HK	FK	ClK	BrK	IK	OK ₂
(QL) calc ...	326,6	41,9	138,3	99,9	88,9	73,6	161,1
(QL) expé ..	326,7	41,9	138,2	99,9	88,9	73,6	161,3
	HOK	CNK	NO ₂ K	CO ₂ K ₂	SO ₂ K ₂	FRb	ClRb
(QL) calc ...	114,8	25,2	110,1	281,4	332,0	139,0	100,6
(QL) expé ..	114,8	22,1	110,1	281,5	331,9	139,1	100,5
	BrRb	IRb	ORb ₂	OIRb	CNRb	NO ₂ Rb	CO ₂ Rb ₂
(QL) calc ...	89,6	74,3	162,6	115,5	25,9	110,8	282,8
(QL) expé ..	89,6	74,3	163,0	115,5	25,9	111,0	282,7
	SO ₂ Rb ₂	FCs	ClCs	BrCs	ICs	OCs ₂	HOCs
(QL) calc ...	333,4	140,3	101,9	90,9	75,6	165,2	116,8
(QL) expé ..	333,4	140,4	101,8	90,8	75,8	165,4	116,8
	CNCs	NO ₂ Cs	CO ₂ Cs ₂	SO ₂ Cs ₂	FAm	ClAm	BrAm
(QL) calc ...	27,2	112,1	285,4	336,0	109,7	71,3	60,3
(QL) expé ..	27,2	112,2	285,2	336,0	110,2	71,3	60,3
	IAm	HOAm	CNA _m	NO ₂ Am	CO ₂ Am ₂	SO ₂ Am ₂	
(QL) calc ...	45,0	86,2	- 3,40	81,5	224,2	274,8	
(QL) expé ..	45,0	87,8	- 3,40	81,3	223,4	275,3	
	F ₂ Be	Cl ₂ Be	Br ₂ Be	I ₂ Be	(NO ₂) ₂ Be	SO ₂ Be	
(QL) calc ...	240,8	166,0	142,0	111,4	184,4	296,2	
(QL) expé ..	240,8	166,0	142,0	111,4	184,7	296,2	
	F ₂ Mg	Cl ₂ Mg	Br ₂ Mg	I ₂ Mg	CN ₂ Mg	(NO ₂) ₂ Mg	SO ₂ Mg
(QL) calc ...	266,1	189,3	167,3	136,7	39,9	209,7	321,5
(QL) expé ..	266,1	189,2	167,3	136,7	40,4	209,1	321,3
	Cl ₂ Ca	Br ₂ Ca	I ₂ Ca	(HO) ₂ Ca	CN ₂ Ca	(NO ₂) ₂ Ca	SO ₂ Ca
(QL) calc ...	208,9	186,9	156,3	238,7	59,5	229,3	341,1
(QL) expé ..	208,6	186,9	156,3	238,8	60,4	229,2	341,0

	Cl ₂ Sr	Br ₂ Sr	I ₂ Sr	(OH) ₂ Sr	CN ₂ Sr	(NO ₃) ₂ Sr	SO ₄ Sr
(QL) calc...	209,3	187,3	156,7	239,1	59,9	229,7	341,5
(QL) expé...	209,1	187,3	156,8	239,0	60,7	229,8	341,5
	OSr	Cl ₂ Ba	Br ₂ Ba	I ₂ Ba	OBa	(OH) ₂ Ba	CN ₂ Ba
(QL) calc...	170,7	207,6	185,6	155,0	169,0	237,4	58,2
(QL) expé...	170,7	207,6	185,4	155,1	168,9	237,4	59,0
	(NO ₃) ₂ Ba	SO ₄ Ba	HF (1)	HCl	HBr	HI	· CNI (2)
(QL) calc...	228,0	339,8	78,0	39,6	28,6	13,3	— 44,6
(QL) expé...	228,4	339,3	75,7	39,6	28,6	13,3	— 44,9
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₃	HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₂ S (1)	CH ₃ CO ₂ H	
(QL) calc...	211,4	146,8	49,8	160,8	(— 10,0)	117,6	
(QL) expé...	210,3	151,1	49,8	167,5	9,9	118,1	
	SLi ₂	SNa ₂	SK ₂	SRb ₂	SCs ₂	SBa	SCa
(QL) calc...	123,0	103,3	110,7	112,1	114,7	118,5	119,8
(QL) expé...	120	103,2	110,6	112,3	114,7	118,5	119,7
	SeLi ₂	SeNa ₂	SeK ₂	AcetNa	AcetK	AcetBa	AcetCa
(QL) calc...	106,1	88,3	93,7	175,2	177,9	363,6	364,9
(QL) expé...	106,1	88,2	93,8	175,1	177,8	363,6	364,9
	AcetMn	AcetCu	Cl ₂ Sn	Br ₂ Sn	I ₂ Sn	Cl ₂ Sn	Br ₂ Sn
(QL) calc...	284,8	218,4	81,7	59,7	29,1	156,4	112,4
(QL) expé...	285,1	217	81,5	59,7	29,1	157,3	111,6
	Cl ₂ Pb	Br ₂ Pb	(NO ₃) ₂ Pb		Cl ₂ Al	Br ₂ Al	I ₂ Al
(QL) calc...	79,2	57,2	99,6		244,7	211,1	165,8
(QL) expé...	79,2	56,2	100,7		244,7	211,9	165,3
	Cl ₂ In	Br ₂ In	I ₂ In	FTI	CITI	OTI ₂	(OH)TI
(QL) calc...	145,8	112,8	66,9	77,1	38,7	39,0	53,6
(QL) expé...	145,3	112,8	66,9	77,3	38,5	39,1	53,7
	NO ₃ TI	SO ₄ TI ₂	Cl ₂ TI	Br ₂ TI	F ₂ Zn	Cl ₂ Zn	Br ₂ Zn
(QL) calc...	48,9	209,6	89,3	56,3	191,1	115,3	93,3
(QL) expé...	48,9	209,5	89,3	56,4	192,3	115,3	93,0
	I ₂ Zn	(NO ₃) ₂ Zn	SO ₄ Zn	F ₂ Cd	Cl ₂ Cd	Br ₂ Cd	I ₂ Cd
(QL) calc...	62,7	135,7	247,5	173,2	96,4	74,4	43,8
(QL) expé...	62,4	136,1	248,0	172,5	96,1	74,4	44,4
	(NO ₃) ₂ Cd	SO ₄ Cd	F ₂ Cu	Cl ₂ Cu	Br ₂ Cu	I ₂ Cu	(NO ₃) ₂ Cu
(QL) calc...	116,8	228,6	139,2	62,4	40,4	9,8	82,8
(QL) expé...	117,1	228,6	139,8	62,6	40,2	9,1	82,8
	SO ₄ Cu	FAg		NO ₃ Ag	SO ₄ Ag ₂	F ₂ Ni	
(QL) calc...	194,7	53,0		24,8	161,4	171,2	
(QL) expé...	194,7	53,0		24,7	161,5	171,4	
	Cl ₂ Ni	Br ₂ Ni	I ₂ Ni	(NO ₃) ₂ Ni	SO ₄ Ni	F ₂ Co	
(QL) calc...	94,4	72,4	41,8	114,8	226,5	172,2	
(QL) expé...	94,3	72,4	41,8	114,4	227,1	172,8	
	Cl ₂ Co	Br ₂ Co	I ₂ Co	(NO ₃) ₂ Co	SO ₄ Co	F ₂ Fe	
(QL) calc...	95,4	73,4	42,8	113,8	227,6	176,8	
(QL) expé...	95,4	73,4	42,8	116,1	227,1	177,1	
	Cl ₂ Fe	Br ₂ Fe	I ₂ Fe	SO ₄ Fe	F ₂ Fe	Cl ₂ Fe	
(QL) calc...	100,0	78,0	47,1	232,2	243,5	128,2	
(QL) expé...	99,8	77,9	47,5	232,0	243,5	128,1	
	Br ₂ Fe	I ₂ Fe	(NO ₃) ₂ Fe	(SO ₄) ₂ Fe ₂	F ₂ Mn	Cl ₂ Mn	
(QL) calc...	95,2	49,3	158,8	633,0	205,6	128,8	
(QL) expé...	95,1	49,5	158,4	641,8	206,0	128,8	
	Br ₂ Mn	I ₂ Mn	(NO ₃) ₂ Mn	SO ₄ Mn	[OH + H $\xrightleftharpoons{\quad} \text{H}_2\text{O}$]		
(QL) calc...	106,8	76,2	149,2	261,0	68,4 — 54,5 = 13,9		
(QL) expé...	106,8	76,5	149,1	261,0	13,8		

(1) — (QL) expé n'a pas été mesurée avec une dilution suffisante d'ou l'écart.

(2) — (QL) calculée avec 1 (1 —) et CN (1 —); résultat imprévu.

entre les (QL) et les (ql), et ainsi je retrouve la plupart des résultats que j'avais énoncés, ou je les précise.

Les alignements possibles (QL) = $\alpha \cdot (ql) + b$ sont indiqués dans le tableau général qui suit, et dans lequel (X) désigne le métal quelconque constant (3), (A) le radical constant (oxygène, hydrogène, halogènes, oxhydrile, anions...)

1°	ql	HLi	ILi	BrLi	CLi	FLi
2°	QL	HX	IX	BrX	CIX	FX
3°	...	ALi	ACs	ARb	AK	ANa
			TeX	SeX	SX	OX

Avec 1° et 2°, les alignements sont précis ; avec 3°, les alignements sont suffisamment approchés. Avec 2°, le béryllium, le magnésium et les alcalinoterreux ne donneraient pas d'alignements convenables, contrairement à ce que j'avais cru pouvoir admettre dans le précédent mémoire, par suite de données expérimentales imprécises.

Dans 1°, le coefficient angulaire (α) vaut 1 pour les métaux univalents, 2 pour les divalents, etc. Dans 2° et 3° (α) = a pour les (A) univalents, (α) = $2 \cdot a$ pour les (A) divalents, etc. A remarquer enfin la position anormale du lithium et de l'hydrogène (incrément des hydrures et non du cation acide).

La relation [1] et les faits précédents montrent que les (QS) ne peuvent pas conduire en général, à une règle d'additivité ou, dans le cas le plus favorable, à une additivité rigoureuse (4).

L'expérience confirme bien cette conclusion. Cependant, *en première approximation*, on peut admettre une certaine additivité pour les chlorures, les bromures et les iodures de quelques métaux, tels les alcalins et les alcalinoterreux. Cette absence d'additivité ou son peu de précision, tient à la déformation plus ou moins accentuée des ions gazeux dans le réseau cristallin. Dans le cas de l'élément, les incréments que j'ai donnés représentent l'énergie mise en jeu pour transformer cet élément en ions hydratés, dissous dans l'eau (*à une constante unique près*).

Il paraît certain qu'on retrouvera les résultats ci-dessus, dans d'autres solvants, à condition de se rapporter à des solutions conductrices dans lesquelles les corps sont totalement dissociés.

Remarque. — Dans la relation :

$$(QS) = m \cdot (qs) + n$$

quand on compare aux halogénures de lithium, les halogénures d'un même métal, si l'additivité est exacte, on doit avoir $m = 1$ avec un métal univalent, $m = 2$ avec un métal divalent, etc. Il n'en est pas rigoureusement ainsi ; mais dans l'ensemble, (m) reste voisin du nombre entier théorique, de sorte qu'on a parfois une additivité approchée, que j'ai signalée plus haut, à l'aide d'une autre considération.

(3) Hydrogène acide compris, sauf pour le premier terme H_2 .

(4) Pour les (QD), mêmes conclusions.

Conclusion. — Dans ce mémoire, j'ai pu préciser les résultats que j'avais antérieurement donnés sur les chaleurs moléculaires de formation. En particulier, j'ai relié entre elles, les trois chaleurs de formation (QS), (QD) et (QL). J'ai ensuite confirmé l'additivité des (QL), recalculé leurs principaux incréments et donné de nombreux exemples de la précision de la règle d'Oswald.

N° 16. — Sur quelques réductions par les cyanures alcalins et leurs relations avec l'équilibre cyanure-cyanamide; par A. PERRET et R. PERROT.

(5.10.1938.)

Parmi les modes opératoires importants de l'analyse pyrognostique, la fusion en présence de cyanures alcalins constitue un moyen simple qui permet d'isoler d'assez nombreux éléments métalliques.

Or ce résultat s'obtient aussi bien en partant de leurs oxydes que de leurs sels et plus particulièrement des sels halogénés.

Le mécanisme de cette réduction diffère cependant, dans les deux cas. L'interprétation classique donnée par Liebig considère, avec raison, qu'avec les oxydes, le cyanure fixe l'oxygène en se transformant en cyanate (1). Elle ne saurait cependant satisfaire dans le cas des sels halogénés. C'est précisément ici que ces réactions de réduction se rattachent à l'équilibre cyanure-cyanamide.

Une étude assez complète (2) des réactions se produisant entre le cyanure de sodium et les sels halogénés anhydres, nous a montré qu'elles se réduisent à quelques types bien différenciés. En effet, l'évolution de ces mélanges sous l'action de la chaleur est déterminée en premier lieu par la stabilité du cyanure formé par la réaction de double échange, ensuite par l'aptitude de celui-ci à la transformation spontanée en cyanamide et finalement par l'affinité intramoléculaire du métal pour l'azote.

La température de réaction commençante se situe en général un peu au-dessus de 300° C. Le cyanure métallique apparaissant comme premier produit de la réaction de double échange se décompose généralement d'une façon lente en cyanamide et carbone, mais la vitesse de cette transformation peut s'accroître très fortement en présence de catalyseur.

Nos recherches antérieures (3) concernant l'équilibre cyanure-cyanamide ont eu pour base expérimentale le fait que le cyanure de sodium ne se transforme pas en cyanamide et carbone par chauffage jusque vers 700° C. L'apparition de ce composé au cours du chauffage des mélanges de sels halogénés et de cyanure de sodium doit, dans cet intervalle de température, être considérée

(1) La réaction ne s'arrête pas cependant à ce stade, car M. HACKSPILL et GRANDADAM (*C. R.*, 1925, 180, 981) ont montré qu'à très basse pression vers 700°, l'isocyanate de sodium se décompose à son tour totalement.

(2) *C. R.*, 1932, 194, 376; 1933, 196, 268; 1936, 202, 420; 1937, 204, 586.

(3) *Loc. cit.*

comme une propriété spécifique du cyanure résultant d'une réaction de double échange de la forme :



Nous avons observé que les cyanures anhydres de lithium, magnésium, zinc, cadmium, fer, nickel et cobalt se comportent d'une façon semblable si l'on prend soin, pour la plupart d'entre eux, de catalyser par le fer réduit. Ces transformations se produisent dans des conditions de température semblables à celles où s'observe la formation de cyanamide avec les mélanges de cyanure de sodium et du sel halogéné de ces mêmes éléments.

Cette coïncidence permet d'interpréter l'évolution de mélanges salins dans lesquels le cyanure résultant de la réaction de double échange n'a pas encore été préparé à l'état pur.

Nous avons pu de cette façon caractériser indirectement les particularités essentielles de l'évolution thermique des cyanures des éléments glucinium, aluminium, lanthane, néodyme et cérium (4).

Les seuls cyanures conservant leur intégrité moléculaire jusque vers 700° C, en présence de catalyseurs sont ceux des éléments alcalins à l'exception toutefois du lithium.

La fréquence des cas où l'on observe l'apparition de cyanamide à partir de ces composés est conforme à l'extrapolation qu'on peut faire sur la base des rares valeurs connues de l'effet thermique correspondant (5).

Dans le cas du calcium, la réaction :



s'accompagne d'un dégagement de 38,5 Cal. Dans ce système chimique, le cyanure tendra à devenir la forme exclusive aux hautes températures, alors que la cyanamide sera sa forme stable aux basses températures. Ces deux conditions ne sont d'ailleurs pas en contradiction avec l'existence de cyanures de cette espèce à la température ordinaire. L'expérience montre qu'ils peuvent fort bien exister en état de contrainte.

Un recuit vers 400° et parfois encore l'action d'un catalyseur provoquent alors la transformation totale en cyanamide.

Les différents cyanures purs que nous avons utilisés ont subi une évolution conforme à ces conditions. $\text{Mg}(\text{CN})_2$ et $\text{Fe}(\text{CN})_2$ se transforment en cyanamide sous la simple action du chauffage. Par contre $(\text{CN})_2\text{Zn}$, $(\text{CN})_2\text{Cd}$, $(\text{CN})_2\text{Co}$, $(\text{CN})_2\text{Ni}$ et CNLi exigent en plus la présence d'un catalyseur.

Dans les conditions de nos recherches avec les mélanges salins dans le domaine des températures de 300 à 500° C, l'obtention de cyanamide doit être attribuée à l'établissement de l'équilibre thermodynamique stable entre les affinités des composants du cyanure.

(4) C. R., 1937, 204, 586.

(5) H. H. FRANCK et BANK, Z. Elektr. Chem., 1934, p. 699.

Si la température est élevée jusque vers 750°C , l'expérience a montré que dès 600° d'autres facteurs deviennent souvent prépondérants. La cyanamide n'est la forme ultime de réaction dans cet intervalle qu'avec les sels de Ca, Sr et Ba. Déjà avec les éléments Gl, Al, La, Nd et Ce, l'affinité intramoléculaire du métal pour l'azote fait apparaître le nitrure, tandis que les teneurs en cyanamide s'abaissent.

Par contre, dans le cas des sels d'éléments dont les ions complètent facilement leur couronne électronique, l'action du cyanure de sodium se ramène à une réduction de l'état métallique, accompagnée de libération d'azote et de carbone.

C'est ainsi qu'avec les sels de Zn, Cd, Ni et Co on obtient de la cyanamide au-dessous de 500° à 550° alors qu'au-dessus, on isole le métal comme conséquence de l'instabilité du nitrure correspondant.

Par contre avec les cyanures d'ions complétant très facilement leur enveloppe électronique externe, par exemple ceux d'argent et de mercure, on n'obtient jamais de cyanamide au cours du chauffage. Ils sont le siège d'une oxydo-réduction intramoléculaire donnant du cyanogène, accompagné de son polymère et l'élément métallique.

Nous avons eu l'occasion de montrer par l'étude du comportement de leurs cyanamides pures (6) que la température où cette oxydo-réduction devient rapide se trouve pour HgNCN vers 300° à la vitesse de chauffe de $6^{\circ}/\text{minute}$ et pour Ag_2NCN dans les mêmes conditions vers 250° .

Leur faible stabilité rend leur isolement difficile, mais bien que nous ne les ayons jamais rencontrées lors du chauffage des cyanures correspondants, même en présence de catalyseurs, cet insuccès n'exclut par leur apparition avec une courte durée de vie dans l'oxydo-réduction intramoléculaire.

Nous nous sommes proposés de généraliser ces conclusions en étendant cette étude aux cyanures et cyanamides mal connus ou inconnus même d'éléments de transition entre l'état métallique et l'état métalloïdique.

Nous avons étudié l'évolution sous vide ou en atmosphère d'azote, des mélanges stoechiométriques de NaCN avec les halogénures des éléments Bi, Sb, As, Sn, Pb et Tl, qui d'ailleurs sont tous des composés facilement réduits par chauffage avec ce cyanure.

Les tableaux des valeurs obtenues dans les dosages de cyanamide n'expriment que des teneurs correspondant à des états stationnaires irréversibles. Ceux-ci sont la conséquence de l'impossibilité pratique d'atteindre le domaine des températures où la composition des produits de réaction resterait inaltérée tout en donant par fusion un système homogène.

La cause principale de l'arrêt de ces réactions est à chercher dans l'imperfection du mélange des produits initiaux et dans l'insuffisance de leur fluidité aux températures atteintes.

Tous les dosages de cyanamide, effectués par argentométrie, ont

(6) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, V, 1, 1619.

été précédés d'une courte extraction des produits de réaction à l'acide nitrique dilué et chaud. En outre les ions de métaux lourds ont été éliminés avant la précipitation de Ag_2NCN .

a) *Chlorure de bismuth et cyanure de sodium.*

Des chauffages de mêmes durées (9 heures) nous ont fourni les valeurs du tableau suivant :

T°	0/0 cyanamide de bismuth (présence de fer réduit)
350°	4,4
410°	10,7
450°	13,4
500°	13,7
600°	0,0

Le rendement optimum se trouve au voisinage de 450°; cependant la fluidité de la masse est insuffisante pour qu'une augmentation de la durée, même du double, amène une amélioration notable. Au delà de 550° la réaction se fait suivant le schéma :



Il est important de souligner que ce mélange ne présente que des traces de cyanamide, lors de chauffages à ces mêmes températures en absence de catalyseur.

Ces résultats démontrent indirectement que $\text{Bi}(\text{CN})_3$, non encore isolé, présentera l'évolution thermique habituelle des cyanures de métaux lourds à faible affinité pour l'azote.

b) *Iodure d'antimoine et cyanure de sodium.*

Parmi les composés halogénés de l'antimoine le seul pouvant se prêter à ces recherches, est l'iodure, dont la volatilité est assez faible pour permettre d'atteindre les températures où la réaction de double échange peut se produire.

Voici quelques valeurs obtenues après des durées de chauffage de 9 heures en présence de fer réduit :

T°	0/0 cyanamide de Sb (sous vide)	0/0 cyanamide de Sb (atmosphère d' N_2)
400°	0	0
430°	0,3	0,4
450°	1,1	4,8
480°	3,5	6,1
530°	0,3	8,9
560°	0,0	1,2
600°	0,0	0,0

En opérant en atmosphère d'azote, la vitesse de sublimation de SbI_3 diminue et l'on parvient à des rendements meilleurs que sous vide, mais dans les deux séries de nos mesures, l'influence de la température s'exprime de la même façon. Vers les valeurs élevées de celle-ci, la cyanamide tend à se décomposer totalement. Le

décalage du rendement optimum sous vide sur celui qui fut observé dans l'azote est dû à la beaucoup plus grande volatilité de SbI_3 . En effet à partir de 450° , ce composé disparaît plus rapidement que ne progresse la réaction de double échange avec le cyanure de sodium.

c) *Iodure d'arsenic et cyanure de sodium.*

Comme avec l'antimoine, le seul dérivé halogéné utilisable est l'iodure. Sa volatilité rend nécessaire d'opérer en atmosphère d'azote.

Voici les teneurs en cyanamide obtenues en présence de fer après 8 heures de chauffage.

T° C	g/100 cyanamide d'As
300-310°	0,1
340-350°	2,3
440-445°	3,2
500-510°	1,4
580°	0,0

En absence de catalyseur, on ne dose guère que des traces de cyanamide.

Ces résultats démontrent que $(CN)_3As$ présente la même instabilité que les cyanures précédents.

On peut objecter à cette conclusion que si l'analyse indique la présence de cyanamide, la preuve n'est pas faite qu'il s'agisse du dérivé arsénical. En effet le fer réduit peut, par chauffage, déplacer l'élément métalloïdique de ses composés halogénés suivant l'équation :



La réaction de l'iodure ferreux avec le cyanure de sodium le transforme en cyanure ferreux dont la cyanamide dosée pourrait être le produit de dégradation.

Il est possible d'exclure cette interprétation en comparant le tableau des valeurs obtenues plus haut avec celles qu'a fourni l'évolution du cyanure ferreux (1). Par chauffage de ce composé à 480° la cyanamide est déjà détruite. Or, dans nos essais avec AsI_3 le domaine d'existence de la cyanamide dépasse cette température (2). Au-dessous de 480° , les teneurs dosées correspondent très probablement à des mélanges de cyanamide de fer et d'arsenic, mais cette dernière s'en distingue par sa stabilité plus grande.

d) *Chlorure stanneux et cyanure de sodium.*

Les cyanures stanneux et stanniques anhydres sont des composés dont la préparation n'a pas encore été réalisée. Les mé-

(1) C. R., 1937, 205, 611.

(2) Nous avons complété cette étude par celle de l'évolution du cyanure d'arsenic préparé d'après GUZNEZ (C. R., 1892, 114, 1187). Par chauffage au-dessus de 300° , avec ou sans catalyseur, l'analyse démontre la présence effective de cyanamide.

thodes classiques ne sont guère susceptibles de permettre leur obtention.

Par chauffage des sels halogénés avec le cyanure de sodium ou de mercure il est cependant possible de mettre indirectement en évidence l'existence probable de ces composés et de montrer que leur évolution sous l'action de la température fournit de la cyanamide. Cette dernière est également ici le terme primaire de dégradation du cyanure lors de sa décomposition pyrogénée.

Voici quelques résultats obtenus avec le mélange de chlorure stanneux et de cyanure de sodium après 6 heures de chauffage sous vide.

T°	0/0 cyanamide (présence de fer réduit)
325°	3,0
400°	3,3
480°	5,5
600°	0,0

La formation de cyanamide commence un peu au-dessus du point de fusion de chlorure stanneux. Les rendements ne s'élèvent que lentement avec la température par suite de l'augmentation plus rapide de la vitesse de décomposition que de celle de la diffusion des composants de réaction.

Parmi les composés stanniques, seul l'iodure possède une volatilité suffisamment faible pour se prêter à ces recherches. Cependant, sous vide, les résultats sont peu favorables. A 480°, par exemple, nous n'avons dosé que 0,5 0/0 de cyanamide.

Voici les valeurs obtenues en atmosphère d'azote, avec les cyanures de sodium et de mercure après des durées de chauffage de 6 heures en présence de fer réduit :

T° (atm. azote) $I_2Sn + 2(CN)_2Hg$	0/0 cyanamide	T° (atm. N_2) $I_2Sn + 4CNNa$	0/0 cyanamide
245°	0,8	365°	2,30
300°	1,2	410°	3,50
360°	2,7	470°	6,4
420°	6,6	525°	6,0
460°	0,4	590°	0,0
500°	0,2		

L'optimum du rendement en cyanamide se trouve dans le cas du cyanure de mercure placé vers une température relativement basse. Ceci est dû sans doute à l'action favorable de la volatilité de ce composé sur sa diffusion dans le mélange. La diminution graduelle de la teneur en cyanamide à partir de 420° démontre son peu de stabilité et ceci d'autant plus clairement qu'à partir de cette température le cyanure de mercure disparaît aussi bien par décomposition en ses éléments que par sublimation.

e) Sels halogénés de plomb et cyanure de sodium.

Nous avons utilisé successivement les chlorure, bromure et iodure en mélange avec le cyanure de sodium, mais c'est avec le bromure que nous avons obtenu les résultats les meilleurs. Ici encore, comme dans les cas précédents, le rendement de la réaction

est toujours limité par la fluidité insuffisante de la masse en transformation.

Voici quelques valeurs obtenues après 8 heures de chauffage sous vide :

T° C	Br ₂ Pb + CNNa + 20 0/0 fer réduit	0/0 cyanamide
370°		0,0
400°		5,5
450°		6,5
500°		8,0
600°		1,5

La cyanamide de plomb dosée dans ces conditions provient de la transformation spontanée de sou cyanure. Les rendements dépendent dans ce cas assez peu de la présence ou de l'absence de catalyseur. La décomposition de cette cyanamide commence déjà à partir de 450°, mais le dégagement d'azote s'accroît fortement entre 500 et 600°.

Il est donc démontré que le composé (CN)₂Pb présente l'habituelle instabilité des cyanures métalliques.

Il peut paraître tentant de vérifier ces conclusions par l'étude de l'évolution du cyanure de plomb pur. En effet quelques données bibliographiques font croire à la facile préparation de ce composé. En particulier Herz et Neukirch (3) préconisent le dosage du plomb sous forme de cyanure précipité en solution aqueuse. Mais M^{lle} Grundt (4) démontre aisément que la forme de dosage ne consistait qu'en un cyanure basique voisin de la composition (CN)₂Pb 2 PbO . H₂O. Cette composition du cyanure de plomb formé par réaction de double échange avait d'ailleurs déjà été signalée par Joannis (5) et Erlenmeyer (6).

Nous nous sommes proposés de préparer le cyanure de plomb en milieu anhydre en recourant à l'action de l'acide cyanhydrique pur sur le plomb tétraéthylé. Bien que l'opération ait été exécutée en tube scellé jusqu'à 200°, nous n'avons pas réussi à déclencher la réaction de double échange génératrice du cyanure. Nous avons également eu les mêmes insuccès en essayant de faire agir les halogénocyanures sur le plomb tétraéthylé dans ces mêmes conditions de température et de pression.

M^{lle} Grundt (*loc. cit.*), avait cherché à réaliser la préparation de ce cyanure en faisant passer un courant de vapeur de HCN sur de l'hydroxyde de plomb vers 100°. La teneur en (CN)₂Pb peut ainsi s'élever à 44 0/0 environ. Le cyanure obtenu n'est sans doute pas anhydre et probablement pollué par les produits noirs résultants de l'action de la vapeur d'eau sur la polymérisation de l'acide cyanhydrique. Pour vérifier les conclusions tirées de l'évolution des mélanges des sels halogénés de plomb avec le cyanure de sodium, nous avons soumis l'oxyde de Plomb PbO et le carbonate de Pb anhydres à l'action des vapeurs d'acide cyanhydrique.

(3) HERZ et NEUKIRCH, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 130, 313.

(4) GRUNDT, *C. R.*, 1927, 195, 72.

(5) JOANNIS, *Ann. chim. et phys.*, 1882, 26, 482.

(6) ERLLENMEYER, *J. prakt. Chem.*, 1, 48, 358.

PbO ou PbCO_3 ne sont pas attaqués vers 100° ; la réaction commence par contre vers 200° .

Voici quelques résultats obtenus dans des conditions identiques :

T°	Teneur en cyanamide		Teneur en cyanure	
	à partir de CO_2Pb	à partir de PbO	à partir de CO_2Pb	à partir de PbO
200°	0	0	1	2,95
260°	14,3	15,0	3,0	2,0
300°	23	25	3,5	2,0
325°	27	28	0,8	1,3

L'intérêt des valeurs de ce tableau est de démontrer la grande instabilité du cyanure de plomb qui va même jusqu'à la transformation spontanée en cyanamide déjà entre 200 et 260°C .

f) *Chlorure de thallium et cyanure de sodium.*

La chimie générale se plait à souligner la parenté des propriétés des composés du thallium monovalent avec celles des éléments alcalins et celles du plomb.

La grande différence existant dans l'affinité des alcalins et du plomb pour les éléments carbone et azote donnait un intérêt particulier à l'étude de l'évolution du cyanure de thallium sous l'action de la chaleur.

Or, aux différentes températures comprises entre 300° , où débute la réaction et 600° où il y a décomposition totale, nous n'avons pas réussi à caractériser de la cyanamide dans le mélange CTl et CNNa même en présence de catalyseur.

Nous avons préparé du cyanure de thallium par la méthode de Frommüller (7). Ce composé chauffé sous vide entre 300 et 550° se montre également réfractaire à la transformation en cyanamide même en présence de fer réduit.

Ce comportement exceptionnel chez les cyanures de métaux lourds conduit par raison d'analogie à attribuer au cation thalleux une similitude de propriétés plus prononcée avec les ions alcalins, à l'exception du lithium, qu'avec ceux du plomb ou de l'aluminium.

(École Supérieure de Chimie de Mulhouse.)

(7) FROMMÜLLER, *Ber.*, 1873, 6, 1178.

N° 17. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile de coco (coprah) et des acides gras du coprah (II); par René ESCOURROU.

(7.10.1938.)

Nous avons réalisé l'hydrogénation de l'huile de coco sous pression réduite et, en suivant soigneusement la marche de l'opération par la détermination des indices d'iode, nous avons montré combien la fixation d'hydrogène était ainsi sélective.

Au début, même dans le vide, l'absorption est rapide mais elle s'atténue très vite ensuite, lorsque les parties les plus avides sont saturées. Nous avons opéré dans les mêmes conditions mais à la pression ordinaire pour bien mettre en évidence l'influence de la pression réduite, et nous avons procédé de même avec les acides gras de l'huile de coprah.

L'emploi de notre méthode sous pression réduite permet l'hydrogénation par stades des huiles et des graisses dont on connaît l'importance et l'intérêt pratique et l'on trouvera mentionné dans les conclusions le cas de quelques applications que nous avons été amené à étudier comme conséquence de nos recherches.

Comme suite à notre précédente étude de l'hydrogénation de l'huile d'arachide sous pression réduite (1), nous avons entrepris l'hydrogénation sélective de l'huile de coco, celle-ci ayant, comme l'on sait, au point de vue alimentaire et industriel, une importance considérable.

Les caractéristiques déterminées par nous de l'huile utilisée pour nos essais et qui nous a été fournie par une usine d'hydrogénation, étaient les suivantes :

$n_{46}^D = 1,4467$	$n_{47}^D = 1,4398$	$d_{25} = 0,919$
Point de fusion : $24,8^{\circ}$ - 25°	Indice d'acide = 0,84	
Indice d'iode = 8,6	Indice de saponification = 250	

Nous rappellerons que les acides gras contenus dans cette huile, sous formes de glycérides mixtes tels que caprylauromyristine, myristodilaaurine, palmitodimyristine, sont constitués approximativement par :

Ac. caproïque.....	0,5 à 2 0/0	Ac. palmitique.....	7 à 9 0/0
Ac. caprylique.....	2 à 9	Ac. stéarique.....	3 à 5
Ac. caprique.....	2 à 10	Ac. oléique.....	5 à 8
Ac. laurique.....	45 à 48	Ac. linoléique.....	5 0/0
Ac. myristique.....	18 à 21		

Les proportions varient, comme on le voit, dans d'assez larges limites suivant les échantillons et les auteurs (2). Il était intéres-

(1) R. Escourrou, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, p. 1184.

(2) HALLER et YOUSSEFIAN, *C. R.*, 1906, 143, 803. — ELSDON, *Analyst*, 1913, 38, 8; 1914, 39, 78. — STOKOR, *Analyst*, 1924, 49, 577. — TAYLOR et CLARKE, *J. Am. Soc.*, 1927, 49, 2829. — HILDITCH et COLLIN, *J. Am. Soc.* 1928, 47, 961.

sant de voir la différence de comportement de ces différents acides gras à l'état de glycérides, dans une hydrogénation sélective.

Pratiquement, par hydrogenation, on transforme l'huile de coco principalement en beurre comestible (cocose, végétaline, coconut butter, palmitine, etc.).

Jusqu'à présent, industriellement, cette hydrogénation du coprah se réalise en faisant arriver de l'hydrogène dans l'huile chauffée vers 180-200°, sous pression ou à la pression ordinaire et en présence d'un catalyseur, très souvent du formiate de nickel (3). L'absorption du gaz est très rapide, particulièrement au début, à tel point que, dans les conditions habituelles, il n'est pas possible d'observer une sélectivité; la saveur de l'huile est immédiatement modifiée et la graisse durcit progressivement. Son point de fusion passe de 25 à 44°, tandis que l'indice d'iode tombe de 8 à 0,5. La portion d'hydrogène qui s'échappe après barbotage, sans avoir réagi, est reprise à l'aide de pompe pour être renvoyée à nouveau dans le circuit, l'hydrogène étant ici l'un des éléments coûteux de la transformation.

L'essai de l'hydrogénation de l'huile de coco sous pression réduite paraissait alors s'imposer, d'autant plus que W. Normann dans une récente et remarquable Conférence (4) où il fait le point sur l'état actuel de la question du durcissement des graisses, indiquait dans sa conclusion que l'hydrogénation par stades et le réglage de l'activité des catalyseurs que l'on ne saurait séparer l'un de l'autre, demeurent encore très éloignés d'une solution puisque ni la sélection des catalyseurs, ni l'hydrogénation sous pression à froid en présence d'un solvant, sur laquelle on avait fondé de grosses espérances, ne paraissent pas pouvoir résoudre le problème. Il ajoute, qu'à son avis, des additions aux catalyseurs permettraient peut-être, de réaliser une hydrogénation sélective mieux que par le changement des conditions extérieures.

Nous allons voir, au contraire, que l'hydrogénation sous pression réduite qu'il est possible de réaliser industriellement, est susceptible d'apporter, dans certains cas, une solution pratique au problème fort important de l'hydrogénation et de la saturation par stades.

I. HYDROGÉNATION DE L'HUILE DE COPRAH.

1° Nous avons procédé d'abord sur un catalyseur au platine monté sur ponce et dans l'appareil que nous avons décrit précédemment (5).

2° Pour pouvoir comparer et suivre la marche de la saturation en fonction du temps, nous avons réalisé ensuite cette même hydrogénation sous pression réduite dans un ballon Pyrex pour

(3) H. SCHÖNFELD, Die Hydrierung der Fette, Julius Springer, 1932, Berlin.

(4) NORMANN, Fette u. Seifen, 1937, n° 8, p. 330. Conférence faite à Francfort le 8 juillet 1937, au groupe « Fettchemie ».

(5) R. ESCOURROU, *loc. cit.*

distillation dans le vide, surmonté d'une colonne Vigreux. Par le tube capillaire servant ordinairement de rentrée d'air, nous avons fait arriver l'hydrogène et la température du coprah au sein duquel était le catalyseur en suspension était indiquée par celle du bain d'huile dans lequel était placé le ballon. La colonne ne servait que dans le cas de formation de produits bouillant en dessous de 200° dans le vide et pour permettre éventuellement leur séparation.

Cette même hydrogénation a été effectuée comparativement avec le même dispositif, mais à la pression ordinaire, le tube capillaire d'arrivée d'hydrogène étant alors remplacé par un simple tube effilé.

1° Hydrogénation sur platine monté sur ponce.

L'emploi du Pt. comme agent hydrogénant des huiles n'offre évidemment qu'un intérêt théorique. Willstätter et Meyer (6) l'ont déjà utilisé sous forme de noir en suspension dans le liquide, pour réduire les éthers de l'acide oléique en éthers de l'acide stéarique. D'après Paal (7), 34 parties de chlorure de palladium, 140 parties de chlorure platineux ou 172 parties de chlorure platinique finement pulvérisés, en suspension dans l'huile et sous une pression d'hydrogène de 2 à 3 kg., vers 80° C., sont capables d'hydrogéner 1 million de parties d'huile de ricin ou d'acide oléique.

La préparation de notre catalyseur a été indiquée en détail dans notre précédent mémoire. Le Pt. qui avait servi à l'hydrogénation de la *p*-toluquinoléine a été lavé à l'éther, puis on a éliminé celui-ci dans le vide. Le catalyseur a été, ensuite, alternativement chauffé dans un courant d'hydrogène et un courant d'air pour le régénérer et lui redonner une activité suffisante.

A. Sous pression réduite.

a) 155 mm. $T. = 200^{\circ}$: Le produit recueilli accuse :

$$\text{Indice d'iode} = 7,8 \quad n_D^{40} = 1,4458$$

b) 200 mm. $T. = 220^{\circ}$: A cette température, on constate alors à la sortie de l'appareil que le liquide est émulsionné par de petites bulles gazeuses réparties dans la masse et qui facilitent la formation de mousses.

$$\text{Indice d'iode} = 5,2 \quad n_D^{50} = 1,4447$$

c) 200 mm. $T. = 230-240^{\circ}$: Le produit obtenu sent fortement l'acide stéarique bien que son indice d'iode soit encore relativement élevé et cela montre que l'hydrogénation à cette température n'est plus du tout sélective.

$$\text{Indice d'iode} = 6,7 \quad n_D^{50} = 1,4460$$

d) 200 mm. $T. = 240-250^{\circ}$: Dans ces conditions, on obtient une masse d'un aspect gélatineux, restant visqueuse à chaud ; à

(6) WILLSTÄTER et MEYER, *Ber.*, 1908, p. 1475.

(7) PAAL, *Amer. Patent*, 1.023.753.

cette température élevée, l'hydrogénation ne se poursuit plus normalement et s'accompagne d'une décomposition.

Indice d'iode = 6,1

$n_D^{51} = 1,446$

B. A la pression ordinaire.

$T. = 200^\circ$: La réduction se poursuit normalement et après un premier passage rapide du produit, l'indice d'iode s'était déjà abaissé à 6,4 $n_D^{52} = 1,4450$.

$T. = 300^\circ$: Les produits condensés sont alors fortement colorés en brun; dans les tubes de condensation on voit apparaître des cristaux qui, après purification dans l'alcool bouillant, fondent à :

F. $30-31^\circ$, s'identifiant avec l'acide caprique (F. $31^\circ,5$) et à cette température élevée, il y a destruction des glycérides du coprah.

Remarques :

a) *Formation d'aldéhydes.* — Il convient de noter que le coprah, sous pression réduite et sur le Pt. nous a donné des produits dont l'odeur est nettement améliorée par rapport à ceux qui sont obtenus industriellement à la pression ordinaire. Nos produits ont, en effet, une odeur aldéhydique agréable, due vraisemblablement à la réduction, dans ces conditions, de petites quantités d'acides à l'état d'aldéhydes et nous avons pu ainsi caractériser l'aldéhyde laurique. Ces odeurs, d'ailleurs, ne se conservent pas en vase ouvert avec le temps, par suite d'une oxydation lente de ces aldéhydes.

b) *Variation des indices de réfraction.* — L'huile de coprah utilisée pour nos essais, par hydrogénation poussée sur un catalyseur au formiate de nickel, à 190° et à la pression ordinaire, nous a donné un beurre ayant comme indice d'iode 0,70, et $n_D^{45} = 1,4454$; étant donné que l'huile initiale avait : $n_D^{46} = 1,4467$, on voit donc que les indices de réfraction ne peuvent pas permettre ici de suivre la marche de l'hydrogénation. Ils pourraient tout au plus déceler la formation d'un produit accessoire ayant un indice de réfraction nettement différent, et cela confirme les résultats d'Ellis (8) qui, dans un durcissement de graisses par hydrogénation a constaté que l'indice de réfraction passait de $n_D^{55} = 1,4588$ à $n_D^{55} = 1,4496$, pendant que le point de fusion de la graisse s'élevait de $28^\circ,2$ à $55^\circ,9$ C.

c) *Fluorescences des produits à la lumière de Wood.* — Le coprah initial et celui qui est normalement hydrogéné industriellement à la pression ordinaire présentent une fluorescence bleutée, légèrement plus intense pour le second.

Les produits d'hydrogénation dans le vide ont une fluorescence jaune pâle tirant sur le bleu.

Les produits d'altération obtenus dans l'hydrogénation à haute température (vers 300°) ont une fluorescence jaune d'or caractéristique et très marquée à tel point qu'il est possible de suivre l'alté-

(8) ELLIS, *Seifens Zeit.*, 1914, 41, 262.

ration des produits au cours de l'hydrogénation et dans le récipient où on les recueille et où ils se solidifient au fur et à mesure, on peut voir leur séparation se traduire par des couches successives de fluorescence bleutée ou jaune.

Les acides gras extraits du coprah ont une fluorescence très faiblement bleutée. Par contre, celle de l'acide stéarique est faible-jaune, et l'acide caprique séparé des produits de certains essais d'hydrogénation par cristallisation dans l'alcool à une fluorescence jaune d'or intense.

2° Hydrogénation avec le Ni. de Raney en suspension dans l'huile.

A. Dans le vide 5 mm. et 200 mm. $T = 180^\circ$.

A 70 g. de coprah placé dans un ballon, nous avons ajouté 5 cm³ de Ni. de Raney en suspension à environ 50 0/0 dans un mélange alcool/éther. Après chauffage dans le vide pour éliminer le solvant, on fait arriver l'hydrogène par le tube capillaire dans l'huile portée à 180° et dans laquelle le catalyseur est maintenu en suspension grâce à l'agitation par courant gazeux.

Après chauffage 5 h. à 180° sous 5 mm., on a augmenté la pression à 200 mm. pour voir dans quelle mesure serait accélérée la fixation d'hydrogène. Périodiquement, par des prises d'essais de 1 à 3 cm³, et après filtration pour séparer le catalyseur, nous avons déterminé l'indice d'iode, ce qui nous a permis de nous rendre exactement compte de la marche de la fixation d'hydrogène sous pression réduite.

Les résultats sont traduits dans la courbe ci-jointe (fig. 1).

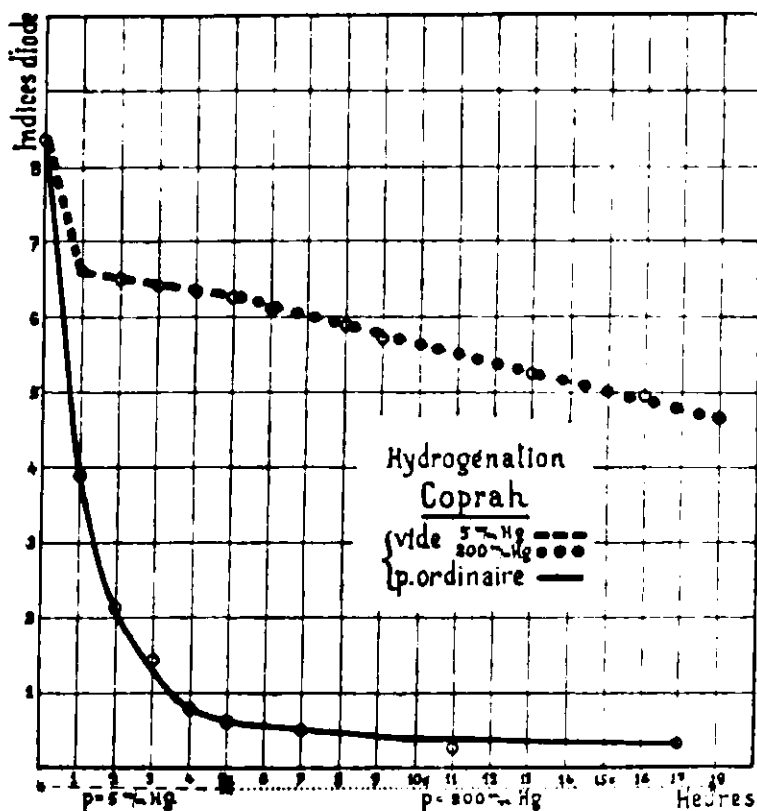


Fig. 1.

B. A la pression ordinaire $T = 180^{\circ}$.

Nous avons procédé à l'hydrogénation à la même température et avec les mêmes proportions de catalyseur, mais, cette fois, à la pression atmosphérique.

La marche de l'opération est également traduite dans la fig. 4. Il convient de noter que l'odeur est peu modifiée et n'est pas agréable comme celle du produit obtenu sur Pt. dans le vide où il y a eu formation de produits aldéhydiques.

Observations.

On pourra ainsi voir à l'examen des courbes que l'hydrogénation est nettement sélective dans le vide : l'hydrogène se fixe d'abord rapidement sous pression réduite sur certaines parties insaturées, puis, lorsque un certain stade est atteint, l'hydrogène ne se fixe plus qu'avec une extrême difficulté et très lentement dans ces conditions, en restant toujours très éloigné de la limite de saturation.

A la pression ordinaire, au contraire, l'hydrogène est absorbé normalement et on atteint très rapidement l'indice pratique de saturation.

L'aspect de ces courbes établies en déterminant soigneusement un grand nombre d'indices d'iode est très caractéristique.

Signalons que dans cet essai, parmi les produits condensés, nous avons pu caractériser et isoler du méthylnonylcarbinol et de la méthylnonylcétone ; cette dernière après séparation bout à 88° sous 8 mm. $n_D^{20} = 1,4324$. La présence de ces composés avait d'ailleurs déjà été mentionnée par Haller et Lassieur (9) dans le traitement de l'huile par la vapeur d'eau.

Conséquences pour l'amélioration du raffinage des huiles.

On sait que l'on soumet actuellement différentes huiles à l'entraînement par la vapeur d'eau et sous un vide partiel pour les purifier par élimination, dans ces conditions, des parties qui leur communiquent une odeur et une saveur désagréables. On laisse ensuite refroidir ces huiles dans le vide.

Nous avons constaté que l'on peut améliorer ce raffinage et diminuer nettement sa durée (qu'il s'agisse d'arachide ou de coprah), en combinant dans le même appareil l'entraînement à la vapeur d'eau sous vide à une légère hydrogénation également sous vide, en présence d'une petite proportion de catalyseur, l'hydrogène étant introduit en même temps que la vapeur d'eau ou séparément. Ce procédé qui ne serait évidemment pas applicable pour réaliser une hydrogénation tant soit peu poussée convient très bien lorsqu'il s'agit seulement de réduire certaines impuretés ou constituants rancissables ou d'odeur désagréable et qui ne sont souvent

(9) HALLER et LASSIEUR, *C. R.*, 1910, 150, 1013 et 151, 697.

qu'imparfaitement éliminés par l'emploi de la vapeur d'eau seule.

Nous mettons ainsi à profit le fait qui ressort de notre étude que l'hydrogénation sous vide, bien qu'elle ne se poursuive pas très loin, est dès les premiers instants presque aussi intense qu'à la pression ordinaire. On peut à l'aide d'une pompe remettre en circuit l'hydrogène non absorbé de façon à éviter toute perte de gaz.

II. HYDROGÉNATION DES ACIDES GRAS DU COPRAH.

Extraction des acides gras de l'huile de coprah.

Nous avons utilisé la méthode classique de Dalican, mais en opérant sur des masses plus fortes afin d'isoler une quantité de ces acides suffisante pour nos essais.

A 200 g. d'huile de coco, après fusion dans une capsule en tôle émaillée de 5 litres, nous avons ajouté, vers 90°, 160 cm³ HONa à 36° B⁴ additionnées de 40 cm³ d'alcool à 95°. On continue à chauffer au B.-M. jusqu'à ce que le savon soit assez sec pour former une masse n'adhérant plus à la capsule ni à la spatule.

Cette masse est versée dans l'eau bouillante, traitée par 300 cm³ SO₄H₂ à 25° B⁴ pour séparer les acides gras qui surnagent en une couche limpide et après soutirage de l'eau sous-jacente, lavages, décantation et séchage sur sulfate de sodium anhydre, nous avons obtenu : 179 g. d'acide gras, se prenant en masse blanche au refroidissement (odeur spéciale et caractéristique) :

Trouvé pour ces ac. gras : Indice d'iode = 9,50

$$d_4^{20} = 0,873$$

$$n_D^{25} = 1,4122$$

Il convient de noter que, par cette méthode, les acides gras inférieurs étant solubles dans l'eau, on perd une grande partie de la portion de condensation inférieure à C₁₂.

Distillation de acides gras du coprah.

Avant passer ces acides gras dans notre tube à catalyse, nous avons voulu voir comment ils se comportaient dans le vide.

A partir de 50 g. d'acide gras, sous 5 mm. de Hg., nous avons recueilli :

Vers 154-165°, environ 20 g.; au refroidissement partie liquide inférieure et partie solide surnageante (fluorescence violacé foncé très sombre); vers 165-174°, environ 8 g. se prenant en masse blanche au refroidissement; vers 195-200°, environ 20 g. se solidifiant rapidement; pas de résidu appréciable.

Par conséquent, en faisant la catalyse vers 230° sous 30-40 mm., nous serons ici dans le cas des acides gras en phase gazeuse.

Les deux dernières portions sont à la lumière de Wood lumineuses et légèrement bleutées, ce qui permet de les différencier immédiatement des têtes de distillation restant très sombres.

*1° Hydrogénation sur Pt. monté sur ponce.**Sous pression réduite 40 mm. $T = 230^{\circ}$.*

Nous avons constaté, dans ces conditions, un léger dégagement de fumées et la pompe n'a pas maintenu le vide qui est remonté vers 80 mm.

Le produit condensé dont la petite proportion plus volatile avait été éliminée par ce premier passage fût alors repassé à 230° sous 40 mm. La masse recueillie a une odeur agréable aldéhydique :

Indice d'iode = 0,43.

L'hydrogénation de ces acides gras est donc ainsi très poussée malgré le vide et probablement parce que nous avons hydrogéné le corps à l'état de vapeur et non à l'état liquide comme c'était précédemment le cas pour les glycérides de ces mêmes acides gras.

Indice d'acide en poids moléculaire moyen (compté en acide laurique) :

Avant hydrogénation.....	94,7 0/0
Après hydrogénation.....	95,6 0/0

ce qui ne décèle pas d'altération.

Ces acides gras hydrogénés ainsi obtenus sont très blancs, contrairement à ceux provenant, comme nous le verrons plus loin, de l'hydrogénation sous pression réduite dans un ballon où on est obligé de les soumettre à un chauffage prolongé provoquant un brunissement très net. On peut en déduire que la méthode d'hydrogénation dans le vide des acides gras à l'état de vapeur est ici bien supérieure et permet d'obtenir des produits non altérés, non colorés en brun comme cela a ordinairement lieu lorsqu'on opère en phase liquide.

*2° Hydrogénation avec le Ni. de Raney en suspension.**a) Sous pression réduite 13 mm. $T = 180^{\circ}$.*

Nous avons utilisé 70 g. d'acide gras avec 10 cm³ d'une suspension de Ni. de Raney à 50 0/0 dans alcool/éther. La technique est la même que pour l'huile de coprah.

Néanmoins les acides gras prennent une teinte brune dont l'apparition est favorisée par l'air au moment des prises d'essais et aussi, peut-être, par la présence de petites quantités de sels de Ni. se formant dans ces conditions.

Comme on le voit sur la fig. 2, l'indice d'iode descend rapidement vers 7,5, et ne varie plus ainsi sensiblement. Ces acides gras partiellement saturés se prennent en masse par refroidissement, et possèdent alors une odeur aldéhydique agréable.

b) A la pression ordinaire $T = 180^{\circ}$.

L'essai a été conduit de la même façon que pour l'huile de coprah à la pression atmosphérique.

En filtrant les prélèvements (pour séparer le Ni.), il se produit un brunissement intense des acides à la sortie du filtre et il y a intérêt à opérer à l'abri de l'air.

On constate sur la courbe (fig. 2) qu'à la pression ordinaire l'hydrogénation se poursuit normalement sans paraître sélective et on n'a pas de palier intermédiaire. Le produit final est à peu près complètement saturé (indice d'iode = 0,3), et il a une forte odeur de chandelle (acide palmitique/stéarique).

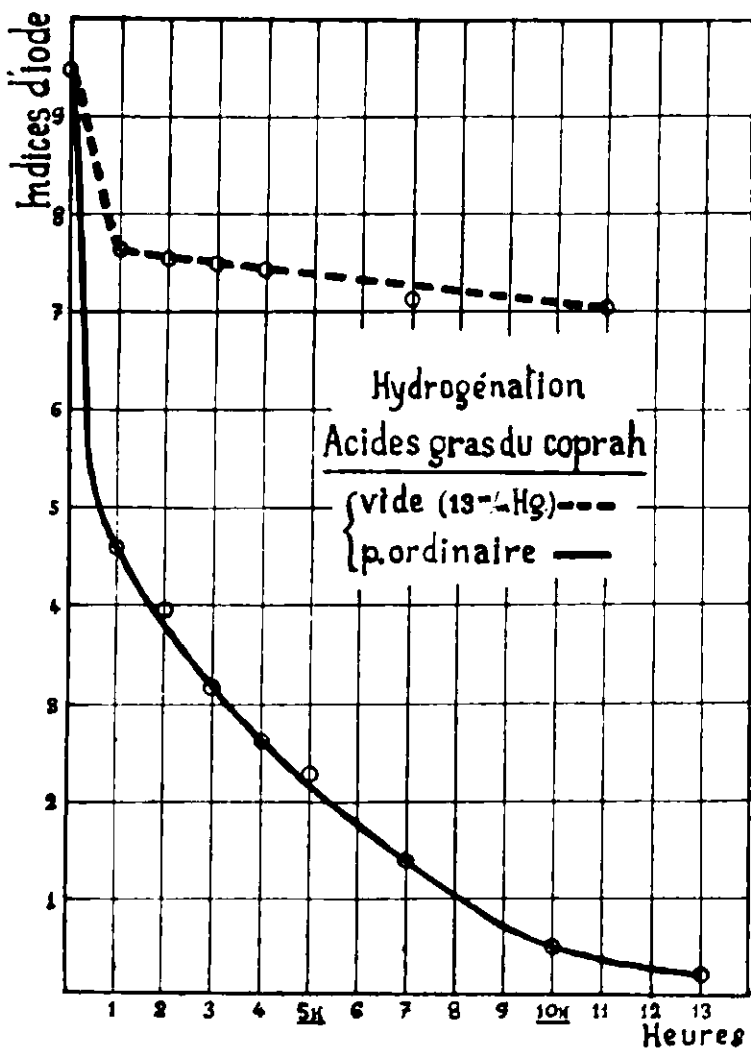


Fig. 2.

Remarque.

Notons qu'en essayant de préparer les chlorures de ces acides gras du coprah par la méthode de Bechamps (10), qui consiste, comme l'on sait, à traiter à froid environ 3 molécules d'acide par 1 molécule de trichlorure de phosphore, nous n'avons séparé, de la sorte, que les chlorures des acides inférieurs, cette réaction ne marchant pas au delà d'une certaine condensation en carbone; il y a là un moyen de les isoler de la masse pour pouvoir ensuite plus facilement les identifier.

(10) BECHAMPS, C. R., 42, 224.

Conclusions.

La méthode d'hydrogénation sous pression réduite, dans le cas des huiles ou des acides gras qui en dérivent, rend possible la fixation pratique d'hydrogène par stades, alors que les procédés employés jusqu'ici à cet effet, donnaient des résultats très imparfaits.

On sait combien il est difficile d'utiliser industriellement un catalyseur préalablement atténué ou « fatigué » toujours au même degré pour ne pas dépasser dans la fixation de l'hydrogène le stade envisagé. A tel point que nous pourrions citer, comme exemple, le cas de l'hydrogénation partielle de l'huile de coton en vue d'un usage alimentaire, où on est souvent réduit à hydrogéner une partie de cette huile pour la mélanger ainsi à de l'huile non hydrogénée de façon à faire une moyenne. On conçoit, alors, qu'il peut être beaucoup plus intéressant de soumettre la totalité à une hydrogénation sélective pour arriver au produit désiré en ne fixant que partiellement de l'hydrogène et seulement sur les parties les plus insaturées et les moins digestibles de l'huile. On obtient ainsi un produit autrement amélioré.

Par la détermination de nombreux indices d'iode permettant de suivre l'hydrogénation, nous avons mis en évidence l'influence manifeste de la pression réduite et les résultats apparaissent dans les deux graphiques joints, et ils sont déjà complétés par d'autres qui feront l'objet d'une prochaine note.

Cette sélectivité sous pression réduite peut donc être utilisée dans le cas des huiles pour obtenir des produits modifiés, qu'il s'agisse de leur utilisation alimentaire, pour les cosmétiques ou autres.

En combinant cette fixation partielle d'hydrogène sous vide à l'entraînement par la vapeur d'eau, on peut encore rendre plus efficace le raffinage des huiles végétales.

Enfin, les acides gras hydrogénés à l'état de vapeurs et refroidis dans le vide fournissent des produits très blancs, sans trace de brunissement, lequel est difficilement évitable avec ces acides lorsque l'on opère à la pression ordinaire.

(Ecole de Chimie de Marseille).

N° 18. — Dissociation des platichlorures de cæsium et de lithium; par F. PUCHE.

(9.10.1938.)

En vue de classer au point de vue stabilité thermique les différents sels d'un même anion chloré complexe, on a étudié la dissociation des platichlorures de Cs et de Li. Le sel de Li s'est révélé le moins stable des sels alcalins mais des phénomènes secondaires n'ont pas permis de conclure pour le sel de Cs.

Dans un travail antérieur sur les complexes chlorés d'iridium, de rhodium, d'osmium et de palladium (1), j'ai montré que pour un même anion complexe, la stabilité thermique est dans un ordre invariable suivant la nature du cation; en particulier pour les sels alcalins étudiés, l'ordre de stabilité décroissante a toujours été le suivant : Rb^+ , K^+ , Na^+ . J'ai pensé qu'il était intéressant d'étudier du même point de vue les complexes de lithium et de césium et je me suis adressé d'abord à l'anion platichlorhydrique, dont les sels de K et de Na ont été étudiés par G. Gire (2). Après avoir rappelé la préparation des platichlorures de Cs et de Li, je donnerai les résultats de leur décomposition thermique.

Préparation des platichlorures de Cs et Li.

L'acide platichlorhydrique, matière première des platichlorures, est commodément préparé par le procédé Dittmar et Mac Arthur (3) qui permet d'éviter l'emploi de l'eau régale et la formation de $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NOCl}$ difficile à détruire : la mousse de platine est attaquée par l'acide chlorhydrique concentré saturé de chlore, l'agitation favorisant la dissolution du platine. Après filtration, la solution est lentement évaporée au bain-marie jusqu'à cristallisation en prismes brun rouge de $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'acide platichlorhydrique, repris par l'eau, est additionné d'une solution de chlorure de césium (*) et donne immédiatement un précipité de petits octaèdres jaune miel qu'il suffit de laver avec l'eau (très faible solubilité) et de sécher pour avoir PtCl_6Cs_2 pur.

L'obtention de PtCl_6Li_2 exige plus de précaution : à la solution diluée d'acide platichlorhydrique, on ajoute une solution de carbonate de lithium jusqu'à neutralisation : il faut éviter avec soin un excès de carbonate alcalin qui risque de conduire à la formation de platihydroxyde. La solution évaporée dans le vide déshydratant donne des cristaux allongés jaune orangé de $\text{PtCl}_6\text{Li}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ qui perdent leur eau vers 150° après avoir fondu et laissent une poudre jaune très hygroscopique.

Dissociation du platichlorure de césium.

La décomposition commence vers 570° , à température plus basse, semble-t-il, que le platichlorure de potassium. Les valeurs des premières tensions sont faciles à obtenir et aisément reproductibles; j'ai trouvé par exemple dans une première série de mesures une pression de 22,2 mm. à 667° , dans une seconde série, 22,1 mm. à 665° .

A température plus élevée, le phénomène devient plus complexe; les tensions de chlore ne sont plus reproductibles, après refroidissement brutal, vide et échauffement à la même température; en

(*) Je tiens à exprimer ici ma respectueuse gratitude à M. le professeur Hackspili qui m'a aimablement prêté le chlorure de césium nécessaire.

outre, elles diffèrent sensiblement d'une série de mesures à l'autre : à 817° (1^{re} série), $P_1 = 296$ mm., à 812° (2^e série) $P_2 = 300$ mm. Si de plus la température est portée dans cette seconde série de 812° à 829°, la pression maxima observée est de 410 mm.; mais une heure après ce maximum, la température restant bien fixe, la pression n'est plus que de 345 mm.; au bout de 16 heures, elle n'est que de 274 mm. Lorsqu'on élève la température, le même phénomène se reproduit : élévation rapide de la pression de chlore, équilibre apparent pendant une dizaine de minutes, puis diminution de tension.

Comment expliquer ces faits? L. Wöhler et P. Batz (4), généralisant les résultats de leurs expériences sur le système Pt-ClNa-Cl_2 , prétendent que les platichlorures chauffés assez fortement se transformeraient, même dans un courant de chlore, en platochlorures. Cette hypothèse expliquerait l'abaissement de tension observé mais elle est en contradiction avec les résultats obtenus sur les plati- et platochlorures de potassium par G. Gire, puisque c'est le platochlorure de potassium qui, chauffé, se transforme en platichlorure. D'ailleurs l'analyse du produit de réaction après refroidissement brutal, qui stabilise aussi bien que possible le système en équilibre montre que cette hypothèse doit être une fois de plus rejetée; on ne peut y déceler le platochlorure; on y trouve des particules de platine à vif éclat métallique, du chlorure de cæsium, facile à séparer par sa solubilité dans l'eau, et un corps orangé rouge, qui est cependant du platichlorure, comme le montre l'analyse suivante :

Pour PtCl_6Cs_2	Calculé	Pt 28,98	ClCs 49,97	Cl_2 Vol. 21,05
	Trouvé	29,23	50,40	20,38

Il semble donc qu'il soit nécessaire de se rallier à l'explication suivante, qui rend compte à la fois de la constance des premières valeurs des tensions et de l'impossibilité d'avoir des pressions de chlore fixes à température plus élevée; la décomposition se fait suivant la réaction :



mais vers 750°, température où le phénomène devient particulièrement sensible, la tension de vapeur du chlorure de cæsium est suffisante pour que tout le chlorure alcalin formé par dissociation se volatilise vers les parties froides du tube à réaction, le chlorure de cæsium étant en effet plus volatil que les chlorures de potassium et de rubidium. Par ailleurs, le platine se transforme partiellement en chlorures qui se subliment et redonnent avec le chlorure de cæsium volatilisé le platichlorure. Cela explique encore que dans la nacelle où se trouvaient au début de la décomposition 12 grammes de complexe, je n'ai trouvé, en fin d'expérience, que quelques centigrammes de platine métallique, tout le reste du produit étant rassemblé sur les zones plus froides du tube à réaction. Si donc les premières valeurs du tableau 1 peuvent être considérées comme des tensions de dissociation de PtCl_6Cs_2 aux températures

considérées, il n'en est pins de même pour les dernières valeurs ; il n'est pins possible en effet de déterminer avec précision une zone de température uniforme pour le produit en décomposition.

Le tableau I rassemble les valeurs maxima des tensions observées :

TABLEAU I.
Décomposition de PtCl_6Cs_2

Température centésimale	Température absolue	Pression en mm. de Hg
570	843	4,3
616	889	11,1
639	912	15,5
665	938	22,1
709	982	50,3
718	991	65,9
743	1016	83,4
766	1039	112
783	1056	143
817	1090	300
829	1102	410

Si l'on trace la courbe de dissociation avec $1/T$ et $0,004571 \log P$ (P en kilog) comme coordonnées, les points figuratifs correspondant aux valeurs du tableau I ne se placent que très approximativement sur 2 fragments de droite ; on peut toutefois mettre en évidence un léger redressement de la courbe à une température comprise entre 639° et 665° et qui semble bien correspondre à la fusion du chlorure de cæsium ($t_f = 645^\circ$).

Dissociation du platichlorure de lithium.

La décomposition réversible commence à température relativement basse puisqu'à 443°C , la pression de chlore est de 7,6 mm. Elle se fait suivant l'équation : $\text{PtCl}_6\text{Li}_2 \rightleftharpoons \text{Pt} + 2\text{Cl}_2 + 2\text{ClLi}$, qui constitue un système monovariant. En effet, l'examen du résidu de dissociation après refroidissement brutal a permis de trouver à côté du platichlorure non décomposé, du platine métallique et du chlorure de lithium ; il n'a pas été possible, malgré les températures relativement basses, d'y déceler du platochlorure.

Les valeurs des tensions mesurées sont rassemblées dans le tableau II.

Le diagramme d'équilibre ($1/T$, $0,004571 \log P$) est sensiblement une droite, sans point anguleux, car aucune fusion ne se produit dans la zone de température où les observations ont été faites (le chlorure de lithium fond en effet à 606°).

La température normale de dissociation déterminée par extrapolation sur la courbe d'équilibre est trouvée égale à $t_n = 602-603^\circ$.

En résumé, cette étude montre que le sel de lithium est le moins stable des sels alcalins de l'acide platichlorhydrique ($t_n = 602-603^\circ$), alors que pour PtCl_6K_2 et PtCl_6Na_2 , on a respectivement 808° et 717° ; sa stabilité le place très près des sels alcalino-terreux (pour PtCl_6Ba , $t_n = 617^\circ$).

TABLEAU II.

Décomposition de PtCl_6Li_2

Température centésimale	Température absolue	Pression en mm. de Hg
443	715	7,6
458	731	10,5
465	738	13,6
482	755	25,5
485	758	29,1
505	778	53,6
510	783	61,4
525	798	101
546	819	191
563	836	303
574	847	434
580	853	479
589	862	574
594	867	627

Les expériences ici décrites ne permettent pas de conclure pour le complexe de cæsium, à cause de la trop grande volatilité du chlorure de cæsium.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. PUCHE, *Ann. Chim.* (11), 1938, 9, 233.
- (2) G. GIRB, *Ann. Chim.* (10), 1925, 4, 183.
- (3) DITTMAR et MAC ARTHUR, *Trans. Roy. Soc. Edimburg*, 1884, 33, 564.
- (4) L. WOHLER et P. BATZ, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 149, 353.

(Lille. Faculté libre des Sciences.)

N° 19. — Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : photooxydes du cyclohexyl-9 anthracène et du phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène ; par M. Antoine WILLEMART.

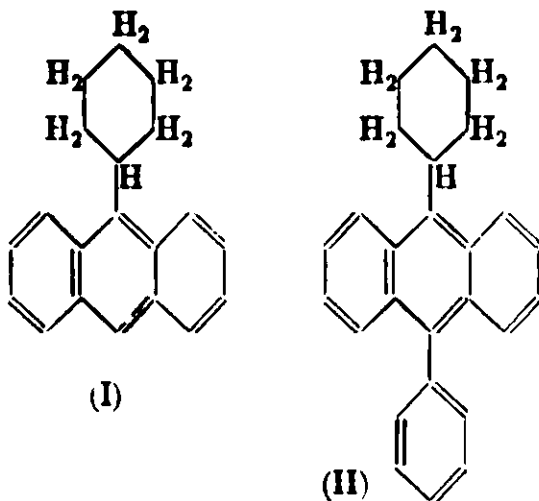
(10.10.1938.)

Le cyclohexyl-9 anthracène et le phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène sont capables d'absorber sous l'influence des radiations lumineuses une molécule d'oxygène pour donner des photooxydes de formules : $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$ et $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Alors que le photooxyde du cyclohexyl-9 anthracène ne dégage pas par thermolyse d'oxygène, celui du phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène en dégage 48 0/0 de la théorie.

Nous avons antérieurement étudié systématiquement, pour divers hydrocarbures anthracéniques, l'influence de la nature des substituants en méso sur leur photooxydation d'une part, et d'autre part, sur la dissociation sous l'influence de la chaleur des photooxydes obtenus (1). Tant que l'on ne considère que des substituants purement hydrocarbonés, l'oxydation photochimique d'un composé anthracénique ne semble pas influencée ni par leur nombre, ni par leur nature. Au contraire la dissociation des photooxydes ne donne

nu rendement élevé en oxygène, voisin le plus souvent du rendement théorique que pour deux substituants aromatiques : le simple remplacement d'un substituant aromatique par un radical aliphatique fait tomber le rendement en oxygène à moins de 50 0/0 et la double substitution par deux radicaux aliphatiques ne permet plus d'obtenir d'oxygène par thermolyse.

Il nous a paru intéressant d'expérimenter deux nouveaux hydrocarbures anthracéniques, le cyclohexyl-9 anthracène I et le phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène II



parce qu'ils ne diffèrent en structure du phényl-9 anthracène et du diphenyl-9.10 anthracène que par la saturation de l'un des phényles par 6 atomes d'hydrogène, ce qui revient en définitive à supprimer le caractère aromatique de l'un des substituants en méso, tout en gardant le même squelette carboné.

Ces deux nouveaux hydrocarbures anthracéniques ont pu être préparés par la méthode habituelle c'est-à-dire sur l'action d'un halogénure de cyclohexyl-magnésium soit sur l'anthrone, soit sur le phényl-9 anthrone : le cyclohexyl-9 anthracène, se présentant sous forme de cristaux triboluminescents, fond à 135-136° et le phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène fond à 231-232°. Ils donnent tout deux des solutions fluorescentes dans les solvants habituels : benzène, éther, chloroforme, etc.

Ils ont un spectre d'absorption, déterminé en solution chloroformique, composé de 4 bandes caractéristiques ci-dessous :

Cyclohexyl-9 anthracène.....	3900 Å	3700 Å	3500 Å	3340 Å
Phényl-9-cyclohexyl-10 anthracène.....	4000 Å	3790 Å	3600 Å	3410 Å

qui sont d'ailleurs entièrement conformes aux bandes d'absorption soit du méthyl-9 et de l'éthyl-9 anthracène d'une part, soit du phényl-9 méthyl-10 et du phényl-9 éthyl-10 anthracène d'autre part (voir référence 1).

Dans des conditions appropriées, ces deux nouveaux hydrocarbures anthracéniques se combinent molécule à molécule avec l'anhydride maléique pour donner des produits d'addition fondant respectivement vers 315° pour le cyclohexyl-9 anthracène et vers 340° pour le phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène.

Enfin, et c'était le but de notre étude, ces deux nouveaux hydrocarbures en solution sulfocarbonique absorbent l'oxygène sous l'influence de la lumière pour donner des photooxydes de formules respectives $C_{20}H_{20}O_2$ et $C_{26}H_{24}O_2$. Ainsi le cyclohexyl-9 anthracène et le phényl 9 cyclohexyl-10 anthracène sont capables de se photooxyder tout comme le phényl-9 anthracène et le diphenyl-9.10 anthracène ce qui montre clairement que le changement de structure résultant de la saturation d'un radical phényle par 6 atomes d'hydrogène ne fait pas perdre le caractère de photooxydabilité.

Au contraire ces nouveaux photooxydes soumis à l'action de la chaleur, se comportent différemment. Celui du cyclohexyl-9 anthracène ne dégage pas d'oxygène, tandis que celui du phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène en dégage 48 0/0 de la quantité théorique.

Ces résultats sont entièrement conformes à ceux obtenus antérieurement (voir référence 1) et mettent particulièrement en relief le rôle joué par la nature aromatique des substituants méso lors de la dissociation des photooxydes anthracéniques, alors que le photooxyde du phényl-9 anthracène dégage 12 0/0 de son oxygène (2), celui du cyclohexyl-9 anthracène n'en dégage plus; de même alors que le photooxyde du diphenyl-9.10 anthracène dégage 96 0/0 de son oxygène (3), celui du phényl-9 cyclohexyl-10-anthracène n'en dégage plus que 48 0/0.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Quelques matières premières nécessaires à cette étude ont été préparées en suivant des modes opératoires déjà décrits.

L'anthrone a été préparée par réduction de l'antraquinone (4). Le brome-9 anthrone a été préparée par bromuration de l'anthrone. Le phényl-9 anthrone a été préparée par condensation du benzène (5) avec la brome-9 anthrone en présence de chlorure d'aluminium (6). Le chlorure de cyclohexyle a été préparé par l'action de l'acide chlorhydrique sur le cyclohexanol en présence de chlorure de zinc (7).

Cyclohexyl-9 anthracène $C_{20}H_{20}$.

Ce produit a pu être obtenu par l'action du chlorure ou du bromure de cyclohexyl-magnésium sur l'anthrone. Les rendements ont été plus élevés avec le chlorure ce qui est d'ailleurs conforme à une remarque de H. Gilman et E. A. Zoellner. (8)

A titre d'indication, on prépare le chlorure de cyclohexyl-magnésium suivant les indications de Gilman (*loc. cit.*) à partir de 5,5 g. de magnésium et 25 cm³ de chlorure de cyclohexyle.

Quand le magnésium est formé, on ajoute 50 cm³ d'éther anhydre puis par petites portions 15 g. d'anthrone: chaque addition provoque une réaction assez vive. L'éther est ensuite distillé et remplacé par 100 cm³ de toluène anhydre, ce qui permet de porter le mélange à 100° pendant 4 heures.

On hydrolyse à la manière habituelle, extrait à l'éther et on amène le résidu éthéro-toluénique à sec. Ce résidu est épuisé mé-

thodiquement par 100 à 150 cm³ d'éther ce qui permet de séparer un produit insoluble sous forme d'aiguilles jaunes (soit 3 g. environ). La nouvelle solution étherée est amenée à sec et le résidu est chauffé au reflux avec 25 cm³ d'anhydride acétique pendant 2 heures. On obtient par refroidissement 9 g. de cristaux que l'on purifie par recristallisations dans l'acide acétique. Le cyclohexyl-9 anthracène se présente sous forme de cristaux triboluminescents de point de fusion 135-136° (bloc Maquenne).

Analyse. — Trouvé : H 7,87 ; C 92,44. — Calculé pour C₃₀H₂₀ ; H, 7,7 ; C 92,3.

Note. — La réaction de formation du cyclohexylanthracène est accompagnée de réactions secondaires donnant naissance à divers produits cristallisés dont la nature n'a pas encore été parfaitement élucidée. En particulier, nous pensons que les aiguilles jaunes insolubles dans l'éther fondant vers 250° (avec décomposition) pourraient être l'éther oxyde 9-9' du dioxy-9.10 anthracène C₂₈H₁₈O³. En outre, nous avons obtenu à partir des solutions acétiques des gros cristaux massifs triboluminescents qui pourraient être l'acétate d'antbranol C₁₆H₁₂O₂, fusion : 134°.

(Anhydrodicarboxy- α,β -éthylène)-endo-9.10-dihydro-9.10-cyclohexyl-9 anthracène (anhydrosaccinylène-endo-9.10-dihydro-9.10-cyclohexyl-9 anthracène) : C₂₄H₂₂O₃. Dérivés d'addition maléique au cyclohexyl-9 anthracène.

On dissout dans 2 cm³ d'éther anhydre, 0,136 g. de cyclohexyl-9 anthracène et 0,054 g. d'anhydride maléique : il ne tarde pas à apparaître des cristaux incolores insolubles (soit après 24 heures de contact 0,120 g.) qui fondent avec décomposition vers 315°.

Analyse. — Trouvé : H, 6,47 ; C, 80,82, — Calculé pour C₂₂H₂₀O₃ ; H, 6,1 ; C 80,40.

Photooxyde du cyclohexyl-9 anthracène C₂₀H₂₀O₂.

On expose à la lumière solaire une solution de 2 g. de cyclohexyl-9 anthracène dans 500 cm³ de sulfure de carbone. Après 1 h. 1/2 on concentre à petit volume et on laisse déposer les cristaux incolores, soit 0,300 g. de point de fusion voisin de 170° avec décomposition. On peut purifier ce photooxyde par dissolution dans l'éther suivie de concentration.

Analyse. — Trouvé : H 7,22 et 6,99 ; C 82,42 et 82,46. — Calculé pour C₂₀H₂₀O₂ ; H, 6,8 et 82,2.

Par décomposition sous vide, on n'obtient aucun dégagement gazeux.

Phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène C₂₆H₂₄.

On prépare le bromure de cyclohexyl-magnésium à partir de 6 g. de magnésium, 40 g. de bromure de cyclohexyle et 150 cm³ d'éther

anhydre. On ajoute alors par petites portions 15 g. de phényl-9 anthrone. il y a réaction et dissolution. On chauffe au reflux pendant 4 heures et l'on décompose de la manière habituelle. La solution étherée est évaporée à sec et le résidu est dissous dans le minimum d'acide acétique chaud additionné d'anhydride acétique. Par refroidissement il précipite des cristaux jaunes que l'on peut purifier par dissolution dans un mélange d'alcool et d'éther, soit mieux dans l'acide acétique. Le phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène fond à 231-232°.

Analyse. — Trouvé : H 7,51 et 7,57 ; C 92,72 et 92,92. — Calculé pour $C_{30}H_{26}$; H 7,19 ; C, 92,8.

(Anhydroadicarboxy- α,β -éthylène) endo-9.10 dihydro-9.10 phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène. (Anhydrosuccinylène-endo-9-10 dihydro-9.10 phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène) : $C_{30}H_{26}O_3$. Dérivé d'addition maléique au phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène.

La combinaison maléique ne s'est pas faite dans l'éther à froid, même après 2 mois de contact. Elle a été obtenue en chauffant à reflux pendant 1 heure 0,333 g. d'hydrocarbure, 0,105 g. d'anhydride maléique dans 5 cm³ de xylène anhydre.

Le produit obtenu soit 0,135 g. est purifié par cristallisation dans le toluène, on obtient alors des aiguilles blanches fondant vers 340°.

Analyse. — Trouvé : H 6,47 ; C 82,90, — Calculé pour $C_{30}H_{24}O_2$; H 6 et C 82,9.

Photooxyde du phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène $C_{26}H_{24}O_2$.

On dissout 1,300 g. d'hydrocarbure dans 500 cm³ de sulfure de carbone et on expose cette solution au soleil pendant 1 h. 1/4.

Après filtration et concentration à sec, on reprend par l'éther ; on obtient de la sorte des aiguilles incolores de point de fusion vers 190-195° (avec décomposition).

Analyse. — Trouvé : H 6,59 et 6,98 ; C 83,7 et 84,90. — Calculé pour $C_{26}H_{24}O_2$: H 6,5 ; C 84,7.

Le photooxyde de phényl-9 cyclohexyl-10 anthracène se décompose thermiquement en libérant l'oxygène. A titre d'indication, 0,1415 g. de photooxyde a donné 4,14 cm³ de gaz uniquement absorbé par une solution d'hydrosulfite, ce qui représente un dégagement d'oxygène correspondant à 48 0/0 de la théorie.

Spectre d'absorption.

Les spectres d'absorption des hydrocarbures ont été déterminés au moyen de l'appareil construit par Jobin et Yvon en examinant une solution chloroformique contenant 0,1 g. par litre (9).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 556.
- (2) Ch. DUFRAISSE, L. VELLUZ et M^{me} L. VELLUZ, *C. R.*, 1936, 203, 927.
- (3) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 349.
- (4) *Organic Syntheses*, t. 8, p. 8
- (5) GOLDMANN; *Ber.*, 1888, 21, 1176.
- (6) BARNETT et COOK, *J. Chem. Soc.*, 1923, p. 2636.
- (7) Voir préparation du Chlorure de Butyle *Organic Synthese*, t. 5, p. 27.
- (8) H. GILMAN et E. A. ZOELLNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1945.
- (9) A. JOBIN et G. YVON, *Revue d'Optique théorique et instrumentale*, 1936, 15, 19. — Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Ibid.*, 1937, 16, 321.

(Laboratoire de Chimie organique, Collège de France.)

N° 20. — Sur l'électrolyse des silicates alcalins et alcalino-terreux fondus; par M. DODERO.

(10.10.1938.)

L'électrolyse des systèmes $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ nous a permis d'observer la formation du silicium à la cathode. Ce silicium, qui provient de la réaction sur le bain du métal alcalin libéré par réaction primaire, siliciure profondément les cathodes de fer et peut être recueilli à l'état amorphe dans le cas où le bain est acide.

L'électrolyse du système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ conduit à des alliages silicium-lithium et au composé Si_2Li_3 .

Celle des systèmes $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, à des alliages silicium-calcium, silicium-baryum, silicium-strontium, dont les constituants sont le silicium et le siliciure MSi_2 , saturé de silicium. Il est possible de faire varier dans ces alliages la teneur en silicium, principalement dans l'alliage silicium-calcium; on aboutit ainsi à une préparation électrolytique du disiliciure CaSi_2 .

Les recherches sur la préparation du silicium électrolytique ont donné lieu, il y a fort longtemps déjà, à quelques essais d'électrolyse des silicates ou des fluosilicates alcalins fondus (1), (2), (3). Mais les difficultés expérimentales bornèrent les résultats de ces premières expériences, dont les aléas, du reste, ont été confirmés plus récemment (4).

C'est au cours d'une étude de caractère général sur l'électrolyse des silicates fondus (5), faisant suite à l'étude de l'électrolyse des borates par J. L. Andrieux (6), que nous avons eu l'occasion de reprendre, d'une façon méthodique, l'électrolyse des silicates alcalins. Au résumé de l'électrolyse des silicates alcalins, nous avons ajouté, dans ce mémoire, celui de l'électrolyse des silicates alcalino-terreux.

Cet ensemble, particulièrement important, précise les conditions de siliciuration des cathodes, les conditions d'obtention du silicium amorphe et des alliages de silicium avec les alcalino-terreux,

enfin celles des siliciures alcalino-terreux par électrolyse ignée. Il donne une interprétation de la formation de ces produits.

I. — *Electrolyse du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$.*

Les bains de silicate que nous avons soumis à l'étude ont été préparés en fondant des mélanges, en proportions variables, de silice et de carbonate de sodium. Comme le diagramme de fusion du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ met en évidence l'existence de plusieurs silicates et indique que le mélange peut renfermer, dans certains cas, de la silice libre, les bains ainsi constitués peuvent jouir de propriétés chimiques différentes et il importait de rechercher l'influence de leur composition sur les résultats de l'électrolyse.

Nous avons utilisé d'abord les points remarquables du diagramme (eutectiques et composés définis) et, pour être plus complet, nous y avons ajouté quelques points intermédiaires. Lorsque les bains étaient trop peu fusibles ou trop visqueux, on les additionnait de fluorure de sodium.

La fusion s'effectuait dans un creuset de charbon, maintenu à la température convenable par un four électrique à charbon granulé; on réalisait l'électrolyse en reliant, au pôle négatif d'une source de courant continu, une baguette conductrice plongée dans l'axe du creuset, connecté lui-même au pôle positif.

Une difficulté s'est présentée dès le début des expériences. Le plus souvent, surtout lorsque l'allure était chaude, la cathode était rapidement corrodée au niveau de la surface du bain. Mais cette difficulté a pu être surmontée en refroidissant suffisamment la cathode pour qu'elle se recouvre d'une couche protectrice de bain solidifié. Les cathodes en fer que nous avons utilisées étaient donc refroidies par un courant d'eau. Si la cathode est longue et plonge profondément dans le bain, le dépôt est simplement annulaire, l'extrémité de la baguette métallique restant constamment au contact du mélange en fusion. Si la cathode est courte, une boule solide l'entoure complètement. Il en résulte deux conditions d'électrolyse :

a) *Electrolyse avec cathode longue.*

Si on électrolyse le système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ avec une cathode en fer de 8 mm. de diamètre, immergée sur une longueur de 2 à 3 cm., on peut constater, après avoir fait passer pendant une heure un courant de 20 ampères, que la cathode s'est durcie et qu'elle est devenue plus résistante à l'attaque des acides, par suite d'une siliciuration du métal.

Cette siliciuration a lieu, que le bain soit acide ou basique, comme l'ont montré les essais suivants effectués dans les mêmes conditions d'intensité, de température et de durée.

Un examen micrographique laisse voir que la pénétration du silicium atteint une profondeur de 1 à 2 mm. Par une attaque prolongée à l'acide nitrique étendu, rongant le cœur de la cathode, on isole un anneau de fer silicié, dont la teneur en silicium est 12 0/0 environ. Dans un essai avec une intensité de courant élevée

TABLEAU I.

Intensité moyenne.....	15 ampères			
Température moyenne.....	1100°			
Durée.....	30 minutes			
	Acides Neutres Basiques			
Composition molaire des bains...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 = 2 \\ \text{Na}_2\text{O} = 1 \end{array} \right.$	1 0,8	1 1	
Résultat.....	Siliciuration des cathodes			

(de 30 ampères), on a pu obtenir la fusion de la couche superficielle, la séparer ainsi de la cathode et l'analyser. Elle avait pour composition : Si 12,75 0/0, Fe 86,70 0/0. Cette teneur semble être la limite supérieure de siliciuration du fer par ce procédé. On remarque qu'elle est du même ordre que celle des autres méthodes de siliciuration, soit par contact avec du ferrosilicium (Guillet), soit par action des vapeurs de chlorure de silicium (Sanfourche).

b) *Electrolyse avec cathode courte.*

L'électrolyse avec cathode courte refroidie donne des résultats qui peuvent être utilisés avantageusement pour l'étude des réactions cathodiques.

En effet, la boule qui se forme à l'extrémité de la cathode emprisonne les produits des réactions et permet de les retirer du bain pour les soumettre à l'analyse.

Lorsque l'on brise la boule, après son refroidissement, on trouve trois régions plus ou moins nettes suivant les conditions expérimentales. Dans ces régions, on peut identifier successivement, en allant de l'intérieur à l'extérieur :

Dans la première et au contact de la cathode, une couche de sodium;

Dans la seconde, une couche de silicium amorphe ;

Dans la troisième un silicate moins fusible que celui du bain et constituant l'ossature de la boule.

Par des lavages successifs et rapides à l'eau froide pour enlever le sodium, puis à l'eau chaude pour dissoudre les silicates et finalement à l'acide fluorhydrique pour éliminer la silice, on isole le silicium amorphe. Mais la purification est difficile, étant données les petites quantités dont on dispose et le produit titre en moyenne 72 0/0 de silicium.

La quantité de silicium varie avec l'acidité du bain et devient nulle en bain basique, comme le mentionne le tableau suivant :

TABLEAU II.

	Acides	Neutres		Basiques	
Composition molaire des bains...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \dots 5 \\ \text{Na}_2\text{O} \dots 1 \\ \text{NaF} \dots 20 \end{array} \right.$	3	1	1	0,8
		1	1	1	1
		0	0	2	0
Température.....	1150°	1250°	1150°	1000°	1150° 1250°
Intensité moyenne	10 ampères				
Durée	30 minutes				
Silicium obtenu.....	0,2 g.	0,1 g.	traces	0	0

Les deux séries d'expériences qui viennent d'être décrites permettent non seulement de conclure à la formation du silicium peu-

dant l'électrolyse du système $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ et de préciser les conditions de son obtention, mais aussi d'établir les principales réactions cathodiques.

Tout d'abord, du sodium se forme à la cathode par réaction électrolytique primaire : On l'y voit brûler lorsqu'on opère à température élevée et ce sont les oxydes résultant de cette combustion qui attaquent le métal au niveau de la surface du bain ; à l'intérieur des boules cathodiques, on trouve le sodium en petite quantité au contact direct de la cathode.

Ensuite le sodium réagit sur le bain par réaction secondaire en donnant naissance à du silicium qui s'allie à la cathode ou qui peut être recueilli à l'état amorphe. Mais sous la forme très divisée qui constitue l'état amorphe, le silicium est immédiatement détruit par les bains alcalins.

Cette restriction explique l'insuccès des tentatives de préparation du silicium par électrolyse ignée, lorsque les conditions d'acidité du bain n'étaient pas observées.

Remarque. — L'électrolyse du système $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ conduit aux mêmes conclusions.

II. — *Electrolyse du système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$.*

L'électrolyse du silicate de lithium n'avait pas encore été tentée. Le diagramme de fusion du système $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ en laisse entrevoir les difficultés, puisque les deux eutectiques de ce système fondent à une température voisine de 1000° et l'électrolyse des mélanges de silice et de carbonate de lithium fondus dans les proportions correspondant à ces eutectiques ne peut pratiquement être effectuée qu'à une température de l'ordre de 1100° ; elle ne donne pas autre chose qu'une siliciuration rapide des cathodes. Il en est de même, à plus forte raison, de l'électrolyse du silicate neutre $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$, que nous avons réalisée à plus de 1200° .

Mais l'électrolyse devient beaucoup plus intéressante si on ajoute aux mélanges $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ des fondants tels que le fluorure et le chlorure de lithium, qui permettent d'opérer à une température inférieure à 1000° (7).

On obtient alors un alliage de silicium et de lithium très fusible, moins dense que le bain, se rassemblant en goutte liquide à l'extrémité de la cathode. En soulevant celle-ci, la goutte s'en détache et se met à flotter. Puisée au moyen d'une spatule métallique, elle se solidifie aussitôt en un petit globule sphérique, facile à isoler du silicate qui l'enrobe.

Les globules ainsi retirés ont une cassure grenue et cristalline. Ils sont formés de silicium et de lithium dans des proportions variables. D'une façon générale, plus la température est élevée et plus le bain est acide, plus l'alliage est riche en silicium.

D'autre part, ces alliages contiennent deux constituants principaux. En effet, lorsqu'on les traite par l'eau, une partie se décompose avec un dégagement gazeux d'hydrogène silicié spontanément inflammable, tandis qu'une autre partie, qui est du silicium libre, reste inattaquée sous forme de grains.

TABLEAU III.

Caractéristique des essais.

		Acides			Neutres		Basiques	
Composition molaire des bains...	{	SiO ₂	2,2	2	2	1	1	0,6
		Li ₂ O....	1	1	1	1	1	1
		FLi....	6	6	8	2	4	6
		ClLi....			8			
Intensité moyenne (amp.).....		27	29	27	29	30	20	
Tension moyenne (volts).....		8	6	8	6	7	4	
Temp. moyenne du bain °C		950	950	750	920	900	800	
Durée : heures, minutes.....		2 h.	1 h.	30 m.	30 m.	10 m.	10 m.	
Teneur en Si libre du produit		46,9	24,1	60,1	6,4	3,8	2,4	

Les produits riches en silicium libre ont un aspect métallique, tandis que les autres ont une couleur violette très caractéristique.

TABLEAU IV.

Analyse de quelques échantillons.

	Si combiné 0/0				
	Si libre 0/0	à Li	à Fe	Li 0/0	Fe 0/0
Aspect métallique.....	46,8	30,7	2,6	17,0	2,6
id.	24,1	55,5	0,7	17,8	0,7
id.	60,1	9,8	5,3	18,4	5,3
Cassure violette.....	6,4	61,8	0,8	22,3	0,8

La composition de ces produits n'est pas constante. Ils semblent avoir leur origine dans une combinaison de silicium et de lithium, instable dans les conditions de température de l'expérience et en voie de décomposition. On en trouve la confirmation dans l'expérience suivante : La goutte qui s'était formée à l'extrémité de la cathode a été partagée en deux parties : la première a été retirée aussitôt et refroidie instantanément ; la deuxième a été maintenue à 860° pendant une dizaine de minutes par un séjour dans le bain ; d'après les résultats d'analyse ci-dessous, on voit que la teneur en silicium libre est passée de 0 à 56,3 0/0.

TABLEAU V.

	Si combiné		Li 0/0	Fe 0/0
	Si libre 0/0	à Li 0/0		
Echantillon retiré aussitôt après sa préparation..	0	56,4	32,0	3,0
Retiré après séjour de 10 m. dans le bain à 860°..	56,3	13,2	18,4	3,0

Les produits violets possèdent, en outre, des propriétés remarquables ; ils s'enflamment souvent, dès qu'on les extrait du bain, avec un éclat aussi vif et éblouissant que celui du magnésium. Malgré cette facile oxydabilité, on a pu éviter leur combustion en les aspirant à l'intérieur d'un tube de verre pyrex. Ce procédé présente de plus l'avantage de réaliser au contact du verre froid une sorte de trempe qui arrête la décomposition du produit.

L'analyse montre alors que le rapport moléculaire du silicium au lithium est voisin de 1/3 et les propriétés de cette combinaison sont celles du siliciure Si₂Li₃ que Moissan avait préparé en chauffant dans le vide du silicium et du lithium.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Li}} = \begin{matrix} \text{I} & \text{II} & \text{III} \\ 0,301 & 0,375 & 0,332 \end{matrix}$$

III. — *Electrolyse des systèmes $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$.*

L'électrolyse des systèmes $\text{SiO}_2\text{-BaO}$, $\text{SiO}_2\text{-SrO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ n'a pu être effectuée qu'en additionnant ceux-ci des fluorures alcalino-terreux correspondants, de façon à rendre les bains suffisamment fusibles. Entre 1200° et 1000° , elle conduit, suivant le mode opératoire, soit à la siliciuration des cathodes, soit à la formation de boules cathodiques très caractéristiques, qui méritent une attention particulière.

En brisant ces boules, on distingue une ligne blanche assez mince dans laquelle l'analyse révèle une haute teneur en alcalino-terreux (90 0/0 environ) et qui sépare deux régions : vers l'intérieur de la boule une région noire, renfermant divers siliciures plus ou moins riches en métal alcalino-terreux, et vers l'extérieur une région grise contenant, sous forme de paillettes ou de nodules, un siliciure saturé de silicium, accompagné d'une quantité plus ou moins grande de silicium libre.

Le résultat principal de l'électrolyse est donc la formation de différents siliciures alcalino-terreux et de silicium libre.

Dans la région noire, ce n'est que qualitativement que l'on peut déceler les siliciures de différentes formules qui s'y trouvent mélangés, mais dans la région grise, en présence du silicium libre seulement, il est facile d'identifier par l'analyse le disiliciure.

Voici les résultats de quelques expériences ayant permis de préparer les alliages du disiliciure avec le silicium libre.

TABLEAU VI.

Composition molaire des bains...	{	SiO ₂	2	3	4	5		
		BaO.....	1	1	1	1		
		F ₂ Ba.....	2	2	2	2		
Intensité moyenne (amp.).....		26	26	26	25			
Tension moyenne (volts).....		8	9	0	11			
Température moyenne °C.....		1100°	1200°	1250°	1250°			
Durée (heures, minutes).....		1 h. 30	1 h. 30	1 h. 45	1 h. 30			
Poids d'alliage obtenu, g.....		1,7	4,1	3,1	2,6			
Composition molaire des bains...	{	SiO ₂	2	2,5	{	SiO ₂	1	1,5
		SrO.....	1	1		CaO....	1	1
		F ₂ Sr.....	2	2		CaF ₂	0,9	1,3
Intensité moyenne (amp.).....		25	22		10	20		
Tension moyenne (volts).....		7	9		6	5		
Température moyenne, °C.....		1225°	1250°		1250°	1250°		
Durée (heures, minutes).....		1 h. 30	1 h. 30		20 m.	20 m.		
Poids d'alliage obtenu, g.....		4	1,5		2	1,5		

Dans l'électrolyse des bains de silicate de baryum et de silicate de strontium, le disiliciure ne forme qu'une faible proportion de l'alliage. Cette proportion atteint dans les cas les plus favorables 25 0/0 du poids total. Il en va tout autrement dans l'électrolyse du silicate de calcium, où la proportion de disiliciure CaSi_2 , beaucoup plus élevée, atteint fréquemment 70 à 80 0/0 sans qu'il soit besoin de précautions spéciales.

Préparation électrolytique du disiliciure CaSi_2 .

La facilité avec laquelle on obtenait des échantillons riches en CaSi_2 , incitait à tenter la préparation du disiliciure par électrolyse ignée.

Au préalable, il était nécessaire de déterminer le mécanisme de formation des alliages Si/Ca.

La partie noire de la boule cathodique est très riche en calcium, elle contient en général 55 à 65 0/0 de calcium et 8 à 13 0/0 de silicium. On peut y caractériser les siliciures CaSi et CaSi_2 par les réactions de Wöhler et de Schuff. La région grise est un mélange de silicate bicalcique et de bain solidifié enrobant du siliciure de calcium CaSi_2 et du silicium libre. La ligne blanche qui sépare ces deux régions renferme 90 0/0 de calcium environ.

On peut interpréter ces résultats d'analyse en plaçant sur la ligne blanche où le calcium prédomine, le siège de la réaction électrolytique primaire qui libère le calcium, seul cation du bain.

Le silicate bicalcique et le silicium libre que l'on trouve dans la région grise à l'extérieur de cette ligne, proviennent de l'action secondaire du calcium naissant sur la silice du bain (5).



Une partie du silicium se combine avec du calcium pour donner le siliciure CaSi_2 ; silicium et siliciure s'agglomèrent en globules fondus et restent inclus dans le silicate bicalcique qui, difficilement fusible, forme le squelette de la boule cathodique.

Quant à la région noire intérieure renfermant principalement les siliciures CaSi et CaSi_2 sans silicium libre, elle est le résultat de l'action prolongée du calcium sur les produits précédents. L'analyse le confirme en révélant plus de calcium que n'en comportent les siliciures et le silicate bicalcique.

Ainsi l'électrolyse conduit normalement à un mélange des siliciures CaSi , CaSi_2 et de silicium libre. Pour l'orienter vers une préparation du disiliciure, il s'agissait donc d'éviter le silicium libre et le siliciure CaSi .

Des essais préliminaires avaient montré que le silicium libre contenu dans les boules cathodiques diminuait avec l'acidité du bain.

TABLEAU VII.

Bain acide.....	{	SiO_2	1,58	Bain basique..	{	SiO_2	0,77
		CaO	1			CaO ...	1
		F_2Ca	1,28			CaF_2	0,89
Intensité moyenne.....			20				20
Température moyenne.....			1250°				1250°
Durée.....			20 m.				20 m.
Poids de silicium libre.....			1,2 g.				0,17 g.

Le silicium libre ne disparaissait toutefois pas complètement en bains basiques, comme on pouvait l'espérer par analogie avec les bains basiques alcalins. C'est qu'à température élevée, il se dis-

sont facilement dans le siliciure CaSi_2 fondu, échappant ainsi à l'action basique du bain. Or, l'examen du diagramme de fusion des alliages Si/Ca montre que la solubilité du silicium dans le siliciure diminue avec la température et qu'elle est sensiblement nulle en-dessous de 1000° .

En opérant en bain neutre ou basique, à température inférieure à 1000° , on devait donc pouvoir supprimer presque complètement le silicium libre.

Cette prévision a été confirmée par les expériences suivantes, à températures décroissantes.

TABLEAU VIII.

Composition molaire du bain.....	$\text{SiO}_2, \text{CaO} + \text{F}_2\text{Ca} + 1/3 \text{Cl}_2\text{Ca}$				
Température moyenne, $^\circ\text{C}$	1200°	1150°	1100°	1000°	1000°
Intensité moyenne.....	20	20	25	22	30
Durée (heures, minutes).....	2 h. 10	2 h. 30	2 h. 30	2 h. 30	2 h.
Poids d'alliage obtenu.....	2,0 g.	2,2 g.	1,5 g.	6 g.	7 g.
Silicium libre 0/0.....	66,2	41,2	18,6	15,5	6,6
Si combine à Ca, 0/0.....	17,1	30,1	44,8	46,4	52,1
Ca combiné à Si, 0/0.....	12,3	22,2	31,1	33,6	36,8
FeSi_2 0/0 (impureté).....	4,8	6,4	5,0	3,8	3,8

D'autre part, il restait encore dans la boule cathodique, le siliciure CaSi ; sachant que ce dernier se décompose à température élevée (environ 1250°), suivant la réaction :



il était facile de le transformer au bénéfice du siliciure CaSi_2 en opérant à 1250° . Mais cette condition de température était incompatible avec celle qui permettait d'éliminer le silicium libre, à moins que ces deux conditions ne fussent réalisées successivement.

Le mode opératoire suivant a donc été adopté (8). On électrolyse le bain neutre $\text{SiO}_2, \text{CaO} + 2\text{F}_2\text{Ca} + 1/3\text{Cl}_2\text{Ca}$, limpide et stable au voisinage de 1000° , en utilisant une cathode refroidie dont l'extrémité plate repose sur la surface du liquide. Après deux heures d'électrolyse à 1000° , avec une intensité de 25 ampères/cm² sous 8 volts, on obtient une boule cathodique qui remplit presque complètement le creuset. Il suffit alors d'un choc sur la boule pour la détacher de la cathode et la faire tomber dans le bain.

On retire la cathode, on ferme le creuset et on élève la température au voisinage de 1200° pour fondre la boule et transformer le siliciure CaSi en CaSi_2 .

Au bout de 15 minutes, les globules métalliques, dont la densité est un peu inférieure à celle du bain, viennent se rassembler à la surface.

Certains de ces globules atteignent 10 à 15 mm. de diamètre; après refroidissement du bain, ils peuvent être facilement isolés. Ils sont presque toujours constitués uniquement de CaSi_2 .

TABLEAU IX.

Composition molaire du bain		$\text{SiO}_2, \text{CaO} + \text{F}_2\text{Ca} + 1/3 \text{Cl}_2\text{Ca}$	
Température moyenne, °C	1000°	Pourcentages de Si et Ca combinés entre eux	
Intensité moyenne (amp.)	20		
Durée (heures)	2 h.		
Poids obtenu (g.)	5		
Silicium libre 0/0	traces	trouvés	calculés pour CaSi_2
Si combiné à Ca, 0/0	58,1	Si	58,38
Ca combiné, 0/0	40,2	Ca	41,62
FeSi_2 , 0/0	2,6		

Conclusions.

L'étude de l'électrolyse des silicates alcalins établit d'une façon certaine que le silicium peut s'obtenir par électrolyse ignée.

Le silicium se forme à la cathode par réaction secondaire, ce qui explique le rendement assez faible de l'opération : en effet, une partie seulement du métal alcalin ou alcalino-terreux, séparé par réaction électrolytique primaire, réagit sur le bain pour donner naissance au silicium, tandis que l'autre partie brûle, s'oxyde à l'air, se solidifie autour de la cathode, suivant les conditions expérimentales. Des réactions parasites viennent encore abaisser le rendement : l'oxyde alcalin formé accidentellement à la cathode ou préexistant dans le bain, attaque le silicium à tel point qu'en bain basique, son obtention à l'état libre est impossible. Cependant une petite quantité échappe toujours à cette attaque en se dissolvant dans le métal de la cathode et en la siliciurant.

L'électrolyse des silicates alcalino-terreux est rendue plus complexe par la facilité avec laquelle le silicium se combine aux métaux de cette famille. Succédant à la naissance du silicium, des réactions secondaires nouvelles font apparaître des combinaisons, dont la richesse en silicium dépend principalement de l'acidité du bain et de la température.

L'électrolyse ignée ouvre donc une voie nouvelle à la préparation de ces composés. Cette préparation est néanmoins délicate. Les silicates sont peu fusibles et le plus souvent, à la température d'électrolyse, le siliciure fond ou parfois même n'est pas stable, comme le siliciure de lithium, qui ne s'obtient que difficilement à l'aide d'artifices expérimentaux permettant d'arrêter sa décomposition.

Lorsque le siliciure fond, il dissout du silicium, c'est pourquoi l'opération convient à la préparation des siliciures saturés de silicium. Ainsi l'électrolyse des silicates alcalino-terreux aboutit aux alliages de silicium avec les disiliciures et fournit en particulier une préparation du disiliciure CaSi_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SAINT-CLAIRE-DEVILLE, *Ann. Chim. Phys.*, 157, 49, 69.
- (2) ULLIK, *Ber. Ak. Wien.*, 1865, p. 115.
- (3) HAMPS, *Chem. Z.*, 1888, 12, 841.

- (4) FRILLEY, Thèse, Paris, 1911.
(5) M. DODERO, Thèse, Grenoble, Allier, 1937, *Bulletin de la Société chimique du Dauphiné*, 1937, 57, 1-105.
(6) J. L. ANDRIEUX, Thèse, Paris, Masson, 1929, *Ann. Chim.*, 1929, 12, 424-507, novembre, décembre.
(7) J. L. ANDRIEUX et M. DODERO, *C. R.*, 1934, 196, 253.
(8) M. DODERO, *C. R.*, 1934, 198, 1593.

N° 21. — Préparation d'un fer actif. Application à la semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques; par R. PAUL et G. HILLY.

(11.10.1938.)

L'attaque des alliages Al-Fe par les solutions alcalines fournit un fer dont l'activité catalytique diffère notablement de celle du métal préparé par réduction d'un oxyde.

Sous 50 at. et vers 100° ce catalyseur permet l'hydrogénation rapide des triples liaisons. Mais par suite de son inactivité vis-à-vis des doubles liaisons, la réaction ne conduit qu'au dérivé éthylénique. On a réalisé ainsi dans de bonnes conditions la semi-hydrogénation d'un certain nombre de dérivés acétyléniques.

Les variétés les plus actives d'un catalyseur métallique sont celles que l'on obtient à basse température : à ce point de vue la méthode employée par Raney (1) pour la préparation d'un nickel actif est fort séduisante et paraît être d'un emploi assez général puisqu'elle a permis d'obtenir récemment de bons catalyseurs au cobalt et au cuivre (2). Il faut noter toutefois que cette technique ne conduit qu'à des catalyseurs complexes : le nickel de Raney renferme toujours des éléments étrangers parmi lesquels le fer et surtout l'aluminium sont les plus importants. Il était tout naturel d'attribuer à ces métaux accessoires une certaine influence sur l'activité du catalyseur, et de fait, dans l'isomérisation des aldoximes en amides au contact du nickel de Raney, on a pu établir la participation du fer et de l'aluminium au phénomène (3).

C'est une étude systématique des catalyseurs fer-nickel-aluminium qui nous a conduits à examiner les propriétés du métal obtenu par l'attaque des alliages Al-Fe à l'aide d'une solution d'hydroxyde alcalin.

Jusqu'ici les applications du fer comme catalyseur d'hydrogénation au laboratoire ont été à peu près nulles. Sabatier et Sendrens (4) ont utilisé le métal venant de la réduction de l'oxyde à 400-500° ; l'opération est fort lente (6 à 7 heures). L'hydrogénation de l'éthène et de l'éthyne en présence de ce fer ne commence qu'à 180° et ne conduit d'ailleurs qu'à des mélanges complexes de carbures, avec dépôt de charbon qui encrasse rapidement le catalyseur.

Ipatieff (5) qui est le seul à l'avoir employé en phase liquide, n'a guère été plus heureux ; à 400° et sous 103 at. l'acétone ne lui a donné au bout de 20 heures que 25 0/0 d'isopropanol.

L'emploi de la technique de Raney permet au contraire d'obtenir très rapidement un fer, ou plus exactement un catalyseur fer-aluminium possédant une physionomie assez différente du fer réduit.

Vers 100° et sous 50 at. environ, ce catalyseur ne nous a permis d'hydrogéner, ni les liaisons éthyliques ou carbonylées, ni les groupements $-CN$ ou $-NO_2$.

Par contre les triples liaisons $-C\equiv C-$ sont facilement atteintes, et cela sans que le catalyseur s'altère sensiblement au cours de l'opération; mais par suite de son inactivité vis-à-vis des doubles liaisons la réaction s'arrête lorsqu'une molécule d'hydrogène seulement a été fixée sur la triple liaison.

Ce fer actif apparaît donc comme un catalyseur de semi-hydrogénation des acétyliques en éthyliques; et c'est à notre connaissance le seul catalyseur *spécifique* de cette réaction. La semi-hydrogénation de la fonction acétylique a été réalisée depuis longtemps par Bourguel (6), à l'aide du palladium déposé sur amidon; récemment, M. Dupont (7) a montré que le nickel de Raney, plus accessible que le catalyseur de Bourguel se comportait d'une façon analogue. Cependant, palladium et nickel sont aptes à hydrogéner les triples liaisons et aussi les doubles liaisons; leur action est seulement *sélective*, en ce sens que l'hydrogène se fixe d'abord sur l'acétylique et n'agit sur l'éthylique qu'après disparition de l'acétylique. L'opérateur doit donc intervenir pour arrêter la réaction lorsque la quantité théorique d'hydrogène a été fixée. En fait, comme il est plus facile de séparer un acétylique d'un éthylique qu'un éthylique d'un produit saturé, on est conduit à arrêter l'hydrogénation avant le terme précis de la semi-hydrogénation.

Avec le fer actif, au contraire, l'absorption d'hydrogène s'arrête d'elle-même lorsque l'acétylique est transformé en éthylique, ainsi que le montrent les diagrammes d'hydrogénation reproduits ci-dessous :

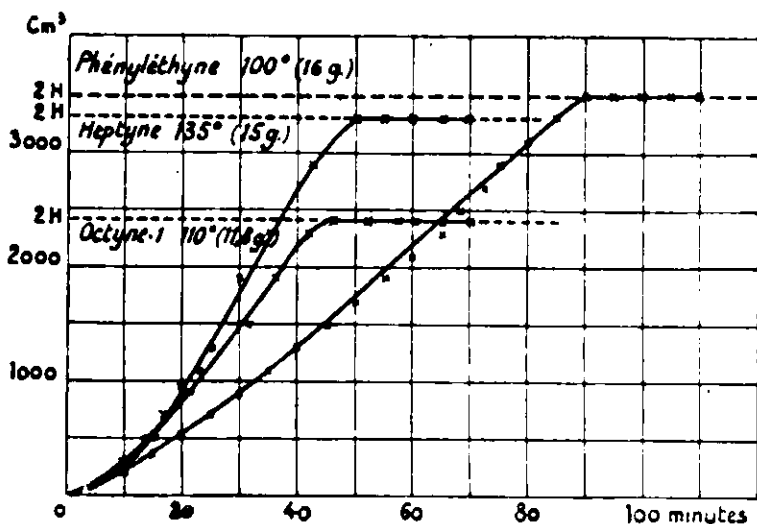


Fig. I

Toutefois si l'examen des constantes et le rendement des produits de bromuration montrent qu'en pratique le produit d'hydrogénation

est formé par le dérivé éthylénique, nous ne pouvons affirmer l'absence totale de dérivé saturé, ne disposant pas de procédés assez sûrs de dosage des doubles liaisons.

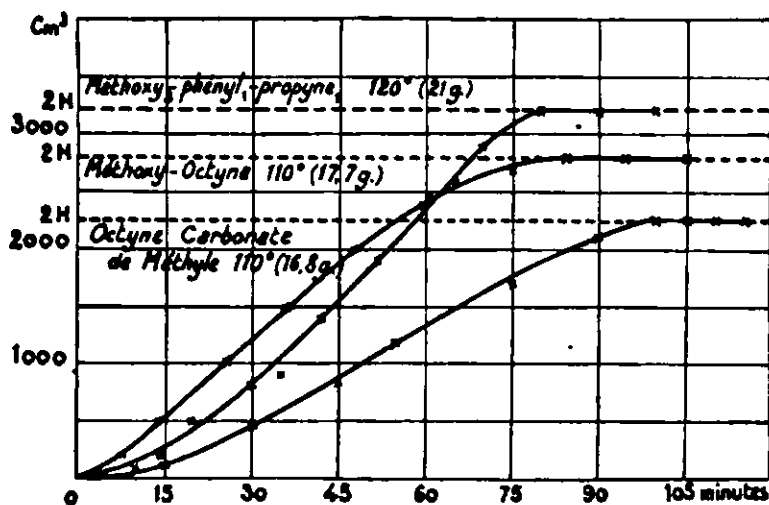


Fig. II

Il faut encore remarquer que le fer actif — dans les conditions où nous l'avons employé — ne paraît pas isomériser les acétyléniques. L'heptyne-1, l'octyne-1 ont conduit respectivement à l'heptène-1 et à l'octène-1 ; de même le méthoxyphénylpropyne a donné normalement le *cis*-méthoxyphénylpropène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation du catalyseur.

On introduit par petites portions 150 g. de ferro-aluminium (*) (20 0/0 de fer) pulvérisé dans 1000 cm³ d'une solution d'hydroxyde de sodium à 250 g. par litre. La réaction, très vive, doit être conduite sous une hotte ; lorsque tout l'alliage a été introduit, on chauffe le mélange vers 80-90° jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène (une heure). On décante alors la majeure partie de la solution d'aluminate et on rétablit le niveau primitif avec de la solution alcaline fraîche. L'attaque reprend ; on chauffe encore pendant une heure, puis on laisse reposer. Le fer est lavé plusieurs fois par décantation avec de l'eau bouillie, et finalement on l'essore sur un entonnoir de Buchner. On le lave alors à fond avec de l'eau bouillie d'abord, puis quand le filtrat est neutre à la phthaléine, à l'alcool absolu.

Le fer actif se présente sous forme d'une poudre noire très ténue, s'agglomérant facilement. On le conserve dans des flacons remplis d'alcool absolu, l'eau l'attaquant beaucoup plus rapidement que le nickel de Raney.

Composition. — Comme on l'a dit plus haut, ce catalyseur n'est

(*) Du à l'obligeance de M. R. Gadeau de la Cie A. F. C., A Saint-Jean-de-Maurienne.

pas uniquement constitué par du fer. Il titre en moyenne 92 0/0 de fer et 6 0/0 d'aluminium.

Pouvoir réducteur. — Saturé d'hydrogène par suite de son mode de préparation, le fer actif est pyrophorique et se transforme à l'air en un mélange d'oxydes.

Au-dessous de 100° il réagit lentement sur l'eau avec dégagement d'hydrogène; aussi faut-il éviter de chauffer trop fort ou trop longtemps pendant sa préparation.

Au contact du nitrobenzène, il se produit un fort échauffement (la température s'élève jusqu'à 70°) et il se forme un mélange d'azobenzène et d'azoxybenzène comme avec le nickel de Raney.

Essais d'hydrogénation de composés éthyléniques, carbonylés...

L'inactivité du catalyseur vis-à-vis de ces composés a été déduite des essais suivants :

Composés	Masse	T	P	Durée	Absorption
Dihydropyran.....	15,6 g.	100°	67 at.	1 h.	0
Cinnamate de méthyle.	13	120	63	1	0
Diallylacétonitrile.....	16,2	105	64	1	0
Propanone.....	15,5	105	55	55 min.	0

Certains de ces composés comme le dihydropyran, le cinnamate de méthyle par exemple ont pourtant des doubles liaisons très réactives et hydrogénables même à froid et sous la pression ordinaire par le nickel de Raney.

Essais d'hydrogénation de composés acétyléniques.

Heptyne-1. — A.) 15 g. du produit commercial rectifié ont absorbé à 135° et sous 52 atm. 3,30 litres d'hydrogène en 70 minutes. Volume théorique d'hydrogène correspondant à la semi-hydrogénation : 3,36 litres.

Le liquide, séparé du catalyseur (resté pyrophorique) est lavé à l'eau (alcool imprégnant le fer), puis au chlorure cuivreux ammoniacal (traces d'acétylénique). On recueille ainsi 13,8 g. d'heptène-1 (rendement 90 0/0), bouillant à 95°. Ce carbure a été caractérisé par ses constantes.

$$d_4^{25} = 0,701 \quad n_D^{13} = 1,4001 \quad R. M. = 33,90 \text{ tr.} \quad R. M. = 34,06 \text{ calc.}$$

et par sa transformation en dibromo-1.2-heptane :



$$\text{Eb}_{46} = 106-107^\circ \quad d_4^{25} = 1,519 \quad n_D^{13} = 1,5009 \quad R. M. = 50,03 \text{ tr.} \quad R. M. = 50,05 \text{ calc.}$$

L'essai suivant montre d'ailleurs que le fer n'isomérise pas l'heptyne : 10 cm³ d'heptyne vrai ont été chauffés pendant 3 heures à 130° en tube scellé avec 2 g. de fer. Le liquide rectifié distille entièrement à 100° et est absorbé intégralement par le chlorure cuivreux ammoniacal. Il ne s'est donc pas formé d'heptyne-2, qui bout à 111° et qui est sans action sur le réactif cuivreux.

B). Un autre essai effectué à 160° sous 73 at. a été terminé plus rapidement (3,20 litres d'hydrogène ont été absorbés en 22 minutes par 14,9 d'heptyne), mais a conduit au même carbure éthylénique :

$$\text{Eb. } 94-95^\circ \quad d_{4}^{25} = 0,700 \quad n_D^{14} = 1,3996 \quad \text{R. M. } 34,02 \text{ tr.} \quad \text{R. M. } = 34,06$$

Octyne-1. — Le carbure commercial venant de la méthylhexylcétone étant fort impur nous avons utilisé un octyne préparé par décarboxylation de l'acide octynecarbonique et qui nous a été procuré aimablement par les Etabl. de Laire.

A 100° et sous 62 at. 11,8 g. d'octyne ont fixé 2,40 litres d'hydrogène en 42 minutes (volume théorique : 2,403 litres).

L'octène-1 (10,2 g. ; rendement 85 0/0) a été isolé comme dans le cas précédent,

$$\text{Eb. : } 122^\circ \quad d_{4}^{18,5} = 0,712 \quad n_D^{18,5} = 1,4046 \quad \text{B. M. } = 38,53 \text{ tr.} \quad \text{R. M. } = 38,67 \text{ calc.}$$

Dibromo-1.2-octane, $\text{BrCH}_2\text{.CHBr.}(\text{CH}_2)_5\text{.CH}_3$. — L'octène ainsi préparé fixe sensiblement la quantité théorique de brome ; on obtient ainsi le dibromo-1.2-octane bouillant à 125° sous 19 mm.

$$d_{4}^{18} = 1,453 \quad n_D^{18} = 1,4959 \quad \text{R. M. } = 54,67 \text{ tr.} \quad \text{R. M. } = 54,68 \text{ calc.}$$

Phénylétbyne. — 16 g. de phénylétbyne, à 100° et sous 66 at. ont absorbé 3,50 litres d'hydrogène en 2 heures (volume théorique : 3.52 l.).

Le phénylétbylène a été caractérisé par la production de mésthyrol au cours de sa distillation et par sa transformation en phényl-1-dibromo-1.2-éthane fusible à 72-73° après recristallisation dans l'éther de pétrole.

Méthoxy-1-octyne-2, $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{.C}\equiv\text{C.}(\text{CH}_2)_4\text{.CH}_3$. — Sous 80 atm. et à 110°, 17,7 g. de méthoxyoctyne ont fixé 2,80 litres d'hydrogène en 1 h. 10 m. (volume théorique : 2,83 l.). Par distillation on a isolé 15,6 g. de méthoxy-1-octène-2, $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{.CH}=\text{CH.}(\text{CH}_2)_4\text{.CH}_3$ (rendement 87 0/0) dont les constantes :

$$\text{Eb}_{17} = 68^\circ,5 \quad d_{4}^{13} = 0,813 \quad n_D^{13} = 1,4282 \quad \text{R. M. } = 44,96 \text{ tr.} \quad \text{R. M. } 44,95 \text{ calc.}$$

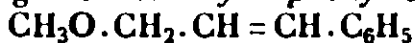
sont en bon accord avec celles que M^{lle} Grédy a indiquées pour ce composé (8).

Méthoxy-1-dibromo-2.3-octane $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{.CHBr.CHBr.}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$. — 8 g. de méthoxyoctène en solution dans leur volume de tétrachlorure de carbone et refroidis à — 20° ont fixé 9 g. de brome (théorie : 9,1 g.). Par rectification on a isolé 14 g. de dibromure (rendement 81 0/0) bouillant à 146-147° sous 18 mm., avec une très légère décomposition.

$$d_{4}^{18} = 1,444 \quad n_D^{18} = 1,49278 \quad \text{R. M. } = 60,75 \text{ tr.} \quad \text{R. M. } = 60,94 \text{ calc.}$$

Méthoxy-1-phényl-3-propyne-2, $\text{CH}_3\text{O.CH}_2\text{.C}\equiv\text{C.C}_6\text{H}_5$. — 21 g. de produit récemment distillé ont été hydrogénés à 120° et sous 74 atm. L'absorption, qui s'est arrêtée au bout de 65 minutes, a été de 3,20 litres (volume théorique : 3,22 litres).

On a recueilli 17,5 g. de méthoxy-1-phényl-3-propène-2 :



(rendement 82 0/0).

$$\text{Eb}_{16} = 102^\circ \quad d_{15}^{13} = 0,982 \quad n_D^{13} = 1,5386 \quad \text{R. M.} = 47,18 \text{ tr.} \quad \text{R. M.} = 45,99 \text{ cal.} \\ \text{E. M.} = 1,19$$

M^{lle} Grédy (8) indique pour les formes *cis* et *trans* de ce corps les constantes suivantes :

$$\begin{array}{llll} \text{Dérivé cis} & \text{Eb}_9 = 95-96^\circ & d_4^{22} = 0,969 & n_D^{22} = 1,5206 \\ \text{Dérivé trans} & \text{Eb}_{15} = 111,5-112,5 & d_4^{19} = 0,979 & n_D^{21} = 1,5452 \end{array}$$

Le dérivé que nous avons obtenu est donc bien le *cis*-méthoxy-phényl-propène.

Octynecarbonate de méthyle. — Certains heptynes et octynecarbonates commerciaux nous ont donné des résultats contradictoires, la quantité d'hydrogène absorbé étant tantôt trop faible, tantôt trop forte.

Un échantillon très pur de la maison de Laire nous a donné cependant un produit normal de semi-hydrogénation ; 16,8 g. d'ester, à 110°, sous 65 atm. ont été hydrogénés en 105 minutes. Volume d'hydrogène absorbé : 2,200 litres. Volume théorique : 2,240 litres.

L'octènecarbonate de méthyle obtenu possédait les constantes suivantes :

$$\text{Eb}_{25} = 111-113^\circ \quad d_{15}^{18,5} = 0,893 \quad n_D^{18,5} = 1,4374 \quad \text{R. M.} = 49,93 \text{ tr.} \quad \text{R. M.} = 49,42 \text{ cal.}$$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MURRAY, RANEY, Chattanooga, Tennessee U. S., Patent 1.628.190. — Voir aussi R. PAUL et G. HILLY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2330.
- (2) FAUCOUNAU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 58 et 63.
- (3) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1115.
- (4) SABATIER et SANDERENS, *Ann. phys. Chim.* (8), 1905, 4, 353.
- (5) IPATIEFF, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1906, 38, 75 ; 1906, 39, 634 ; 1908, 40, 489.
- (6) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1927, 41, 1446.
- (7) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1030.
- (8) M^{lle} GRÉDY, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1096 et 1098.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

N° 22. — Periodates complexes. I. Cobaltiperiodates ; par L. MALAPRADE.

(12.10.1938.)

L'acide periodique ou ses sels réagissent sur les sels de cobalt, nickel, cuivre, manganèse, bismuth, plomb, fer, titane, etc... pour donner des complexes. Dans ce premier mémoire sont exposés les méthodes d'analyses utilisées pour l'étude de tous ces composés et les modes de préparation et les principales propriétés des cobaltiperiodates.

Le cobalt trivalent et l'acide periodique forment au moins deux sortes de complexes : les tétracobaltitriperiodates dérivant de l'acide $4 \text{Co}^{3+}/3 \text{I}^+/\text{H}_2$, et les monocobaltiperiodates $\text{Co}^{3+}/\text{I}^+/2 \text{M}^+$.

L'iode heptavalent, qui s'éloigne du chlore heptavalent par son pouvoir oxydant, sa faculté de donner naissance à plusieurs anions (IO_4^- , I_2O_5^- , IO_6H_3^- , IO_6H_2^- et IO_6^-), s'en différencie encore par le fait que l'acide periodique ou les periodates peuvent entrer dans les ions complexes : on connaît plusieurs *molybdo* et *tungsto* periodates (1), des *vanadi* periodates (2), des *mangani* periodates (3) (sur lesquels nous reviendrons), et des *cupri*periodates (Cu^{3+}) dont Urtis (4) a démontré l'existence en solution sans avoir pu les isoler ; signalons enfin le fluoperiodate de Cæsium décrit par Weinland et Kopper (5).

Personnellement, dans des communications préliminaires nous avons indiqué l'existence de *cobalti* et *nickeli* periodates (6) l'isolement des *cupri* periodates d'Urtis (7) et d'un *cupro* periodate de potassium (8), et nous étudions actuellement les complexes solubles, stables en milieu alcalin, que donnent avec les periodates les hydroxydes de *plomb*, de *bismuth*, de *fer* et de *titane*.

Nous nous proposons, dans une première série de mémoires, d'indiquer :

a) Les modes de formation de ces complexes, et leur isolement s'il y a lieu.

b) Leur analyse, avec utilisation de méthodes parfois nouvelles.

Nous insistons de suite sur le fait que la grande majorité des composés isolés sont fortement hydratés, et que nous n'avons pas jusqu'à présent, discriminé l'eau de constitution de l'eau d'hydratation. Nous avons déterminé l'iode, l'élément métallique « dissimulé » dans le complexe, l'élément métallique extérieur à l'ion complexe, et l'état de valence de chacun de ces trois éléments. Nous ne pouvons donc attribuer aux espèces décrites que des *formules provisoires*, ne représentant que les résultats acquis expérimentalement. Par exemple, le tétracobaltiperiodate neutre de sodium sera représenté par la formule $4 \text{Co}^{3+}/3 \text{I}^{7+}/3 \text{Na}$. La détermination des formules complètes sera l'objet de recherches ultérieures.

I. — COBALTIPERIODATES.

L'action de l'acide periodique ou de ses sels sur les sels de cobalt, a, à notre connaissance, été à peine effleurée. Lautsch (9) indique que le periodate de sodium donne avec le sulfate de cobalt un précipité jaune vert foncé auquel il donne la formule $2\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{CoO} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Benedict (10) indique que du métaperiodate de potassium IO_4K ajouté progressivement à du sulfate de cobalt, donne d'abord un précipité verdâtre qui se dissout dans un excès de métaperiodate avec formation d'une solution vert noirâtre. Nous n'avons rien trouvé d'autre.

Nous avons réussi à isoler deux combinaisons définies du cobalt *trivalent* et de l'iode heptavalent, ayant nettement le caractère de complexes.

Si, en solution aqueuse, à une mol./g. de sulfate ou de nitrate cobalteux, on ajoute environ 2,5 mol./g. de métaperiodate de sodium, puis un excès de soude caustique, on obtient un abondant précipité vert clair, qui se dissout presque totalement dans l'acide azotique

en donnant une solution vert intense, et qui laisse déposer au bout de deux ou trois jours à la température ordinaire, des cristaux vert foncé, petits (1 mm.), ayant au microscope l'aspect de parallélogramme, mélangés à une faible proportion de microcristaux vert olive. Ces deux espèces sont séparées par lévigation. Les cristaux vert foncé ont pour composition $4 \text{Co}^{3+}/3\text{I}^{7+}/1$ à 2Na , nous les appellerons des *tétracobaltipéridates*. Les microcristaux de composition $1 \text{Co}^{3+}/1 \text{I}^{7+}/1$ à 2Na , seront les *monocobaltipéridates*.

On peut encore obtenir ces deux espèces, en oxydant en milieu plus ou moins acide, par le persulfate de sodium, un sel cobalté en présence d'un excès de métapériodate de sodium. On obtient surtout les tétracobaltipéridates en milieu très acide, et les autres en milieu peu acide.

Tétracobaltipéridates. — Le tétracobaltipéridate de sodium, soluble dans l'eau, se présente comme une espèce chimique, où les quatre atomes de cobalt trivalent sont associés à trois atomes d'iode heptavalent dans un anion complexe :

Anion, parce que par double décomposition, on obtient les sels correspondants insolubles de potassium, d'ammonium (teneur variable en K ou NH_4), d'argent : $4 \text{Co}^{3+}/3 \text{I}^{7+}/3 \text{Ag}$, de baryum : $[4 \text{Co}^{3+}-3 \text{I}_7^{+}]_2/3 \text{Ba}$.

Complexe, pour cette même raison, et en plus par suite de la stabilité du composé cobaltique, même en solution acide. Sa stabilité à l'état solide semble indéfinie, des échantillons préparés en 1935 sont encore intacts. En solution, ce composé est beaucoup plus résistant à l'action des réducteurs que l'acide périodique ou les sels cobaltiques pris séparément : Il faut plus d'une heure pour le réduire totalement à froid par l'iodure de potassium en solution acide ; il est, en milieu neutre, insensible à l'action des sulfites ou des tartrates, qui réduisent de suite les périodates. Une addition à froid de sulfate d'hydrazine donne non une réduction, mais vraisemblablement du tétracobaltipéridate d'hydrazine : stable à froid en milieux aqueux, ce sel se décompose avec libération d'iode dès que l'on tente de le sécher.

L'acide tétracobaltipéridique libre peut être obtenu en décomposant le sel d'argent par l'acide chlorhydrique sans excès, le sel de baryum par l'acide sulfurique, ou simplement en versant un gros excès d'acide nitrique dans une solution du sel de sodium : peu soluble, il cristallise sous forme de petits parallélogrammes. Il est recristallisable à partir de ses solutions, qui sont vert foncé.

M. Thiesse, du laboratoire de M. Travers, a construit sa courbe de neutralisation, les mesures de p_H étant effectuées avec une électrode de verre (11) ; il se présente alors comme acide fort triacide : $4 \text{Co}^{3+}/3 \text{I}^{7+}/3 \text{H}$; si on en neutralise une mol./g. par 3 mol./g. de soude, on obtient bien la cristallisation du sel $4 \text{Co}_3^{+}/3 \text{I}^{7+}/3 \text{Na}$, correspondant aux sels d'argent et de baryum déjà isolés. Les sels alcalins mentionnés plus haut sont probablement des mélanges, soit de sels acides, soit de l'acide libre et du sel neutre.

Monocobaltipéridates. — Les monocobaltipéridates $\text{Co}^{3+}/\text{I}^{7+}/x\text{M}$ ($x < 2$) semblent être tous insolubles ; nous en avons obtenu de petites quantités lors de la préparation des tétracobaltipéridates.

On les obtient avec un meilleur rendement en oxydant à chaud en milieu peu acide un sel de cobalt par le persulfate de sodium en présence de métaperiodate de sodium.

Il précipite une poudre vert jaunâtre dont l'analyse donne des proportions assez variables en I, Co et Na, mais la détermination des valences montre qu'il n'y a qu'un atome de cobalt trivalent par atome d'iode heptavalent. Le produit peut donc être considéré comme un moucobaaltiperiodate de sodium et de cobalt bivalent $\text{Co}^{3+}/\text{I}^{7+}/x\text{Na} + y\text{Co}^{2+} - (x + 2y < 2)$. On le démontre en traitant ce produit insoluble par une solution concentrée et chaude de nitrate d'argent. Tout le cobalt bivalent et le sodium sont déplacés, et on obtient un sel brun $\text{Co}^{3+}/\text{I}^{7+}/x\text{Ag}$. Le nitrate de baryum agit de façon semblable.

Le monocobaaltiperiodate de sodium est presque toujours accompagné d'un peu de tétracobaaltiperiodate ou de periodate, il est difficile de l'en débarrasser, car il prend facilement l'état colloïdal par lavage prolongé.

L'acide libre est soluble, mais se décompose assez rapidement avec production d'acide tétracobaaltiperiodique.

Remarque. — Il existe certainement d'autres espèces de cobaltiperiodates, encore non définies; nous en dirons quelques mots à la fin de ce mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. *Produits utilisés.* — Tous les produits utilisés, sauf les periodates, sont des produits purs Merck ou Rhône-Poulenc. Nous avons préparé nous même soigneusement le métaperiodate de sodium $\text{IO}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le periodate bipotassique $\text{IO}_6\text{H}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'acide periodique IO_6H_5 a été préparé par action de l'acide nitrique sur un periodate de barium, méthode récemment décrite par Willard (12); conformément aux conclusions de cet auteur, nous avons obtenu un produit bien exempt de baryum.

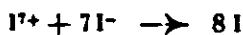
II. *Méthodes analytiques.* — Tous les résultats analytiques sont rassemblés dans un tableau, à la fin de ce mémoire. Les méthodes que nous allons décrire ont été utilisées non seulement pour l'analyse des cobaltiperiodates, mais aussi pour celle des autres complexes periodiques (avec parfois les modifications nécessaires).

Une analyse par voie classique d'un cobaltiperiodate alcalin comporte d'abord la réduction (sans perte d'iode) de I^{7+} en I^- et de Co^{3+} en Co^{2+} ; l'iode est dosé sous forme de IAg sur une partie aliquote; sur une autre partie aliquote, on précipite le cobalt sous forme de sulfure, que l'on estime ensuite par une méthode quelconque, et on dose l'alcalin dans le filtrat en l'amenant et le pesant à l'état de sulfate. Nous avons ainsi analysé notre premier échantillon de tétracobaaltiperiodate de sodium (analyse 1). Nous avons remplacé cette méthode un peu longue, dès le début de nos recherches, par la suivante, beaucoup plus rapide et tout aussi exacte.

a) *Dosage de l'iode.* — Une prise d'essai est recouverte d'acide sulfurique concentré, dans un petit bécher, que l'on chauffe au bain de sable réglé vers $140-150^\circ$ pendant environ $1/4$ d'heure. Le com-

plexe est détruit avec dégagement d'oxygène : $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, et $\text{IO}_4\text{H} \rightarrow \text{IO}_3\text{H}$. Après refroidissement, on dilue et titre par iodométrie l'acide iodique obtenu. Le sulfate de cobalt catalyse la décomposition à 140° de l'acide periodique en acide iodique.

La méthode a été contrôlée avec IO_4K pur. Le dosage iodométrique de l'iode dans ce produit, suivant



donne : 0,314 $\rightarrow$ 54,5 cm³ de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,201 M soit 10/0 = 55,5 Calc. 55,25,

Un même poids de IO_4K : 0,344 g. additionné de 0,5 g. de SO_4Co , et d'acide sulfurique concentré, est chauffé progressivement : le dégagement d'oxygène devient apparent vers 90° , et semble terminé à 140° ; on maintient à cette température pendant dix minutes, laisse refroidir, puis titre ; on trouve 44,80 cm³ de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,201 M. — Calc. 44,80 cm³, pour réduction totale de IO_4H en IO_3H .

En l'absence de cobalt, 0,283 g. de IO_4K , additionnés d'acide sulfurique concentré, sont portés pendant cinq minutes à 200° . Le départ d'oxygène n'était devenu apparent que vers 160° . Après refroidissement un dosage iodométrique du résidu exige 37,2 cm³ de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, 0,201 M. Calc. 36,8 cm³ pour réduction totale. Il est à noter que bien que la décomposition de l'anhydride iodique commence vers 170° , nous n'avons observé dans notre expérience à 200° aucun départ d'iode (combinaison sulfo-iodique plus stable).

L'emploi de cette méthode suppose que le complexe ne renferme que de l'iode heptavalent ou pentavalent, ce qui est évident, étant donnée l'incompatibilité de présence existant en milieu acide entre les acides iodique ou periodique et l'acide iodhydrique.

β) *Dosage simultané du cobalt et du métal extérieur à l'ion complexe (K, Na ou Ba).* — La méthode utilisée consiste à peser la somme sulfate de cobalt plus sulfate alcalin ; les sulfates sont redissouts, on y dose directement le cobalt, et on obtient l'alcalin par différence. Dans le cas du baryum, après reprise par l'eau des sulfates, on sépare et pèse SO_4Ba et dose le cobalt dans le filtrat de SO_4Ba . La somme $\text{SO}_4\text{Co} + \text{SO}_4\text{Ba}$ obtenue directement doit concorder avec celle donnée par les estimations séparées du cobalt et de SO_4Ba . La quantité de métal alcalin dosée est souvent assez faible et peut être entachée d'erreur si tout le bisulfate n'a pas été décomposé, mais nous attribuons à sa détermination beaucoup moins d'importance qu'à celles du cobalt et de l'iode.

Nous avons réanalysé par cette méthode notre premier échantillon de tétracobaltperiodate de sodium (analyse 1' à comparer avec l'analyse 1).

Mode opératoire. — Une prise d'essai comprise entre 0,5 g. et 1 g. est introduite dans un creuset en silice taré, recouverte d'acide sulfurique concentré, et chauffée très progressivement ; il y a d'abord départ d'oxygène, puis d'iode quand les fumées blanches d'acide sulfurique deviennent abondantes ; quand le dégagement d'iode s'atténue, on projette dans la masse des petits cristaux de sulfate acide d'hydrazine, pour achever la décomposition de l'acide iodique, et cela jusqu'à cessation totale du dégagement d'iode. On

poursuit le chauffage jusqu'à cessation du départ des fumées de SO_3 , laisse refroidir, et pèse la somme $\text{SO}_4\text{Co} + \text{SO}_4\text{M}_2$. On redissout le tout dans l'eau chaude. La dissolution doit être totale et on dose le cobalt dans la solution obtenue.

La méthode est inapplicable en présence d'argent, car il se forme de l'iodure d'argent qui résiste à l'action de l'acide sulfurique concentré.

Dosage de cobalt. — Nous avons utilisé la méthode iodométrique (voir Willard et Hall (13) et L. Malaprade (14) :

La solution renfermant le sulfate de cobalt est additionnée d'environ 20 cm. d'eau oxygénée à 12 vol. puis saturée de bicarbonate de soude ; il se forme le complexe cobalticarbonique vert de Job (15) on laisse reposer une demi-heure, temps au bout duquel tout l'excès d'eau oxygénée est détruit, le complexe cobaltique catalysant cette destruction. On ajoute alors 4 à 5 g. d'iodure de potassium (la solution doit rester verte si elle ne renferme plus d'eau oxygénée) que l'on dissout, puis on acidifie avec précaution par de l'acide acétique. Avec une quantité suffisante d'iodure de potassium, le départ de gaz carbonique n'entraîne aucune perte sensible d'iode. Il se passe : $\text{Co}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{I}$, on titre l'iode libéré par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ environ 0.1 M.

Le cobalt séparé sous forme de sulfure dans certaines analyses a été également déterminé par cette méthode après transformation en nitrate.

Remarque. — L'eau oxygénée à 12 vol. renferme parfois des impuretés (?) qui la stabilisent, même vis-à-vis de l'action catalysante du complexe cobaltique, aussi jugeons-nous préférable de la remplacer par une solution sulfurique diluée de perborate de sodium.

Détermination de la valence de l'iode et du cobalt (de l'oxygène actif).

Nous n'avons pu déterminer séparément la valence de l'iode et celle du cobalt.

a) *Par iodométrie*, nous avons déterminé les charges positives cédées par l'iode heptavalent et le cobalt trivalent lors de leur action sur une solution acide d'iodure de potassium, soit 8 (⊕) pour un I^{7+} et 1 (⊕) pour un Co^{3+} : Au complexe, dissout en milieu acide sulfurique dilué, on ajoute une quantité suffisante de IK , puis titre l'iode libéré par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. $1 \text{ I}^{7+} \rightarrow 8 \text{ I}$ et $1 \text{ Co}^{3+} \rightarrow 1 \text{ I}$. La réaction est lente, demande au moins une heure pour être totale, et doit de ce fait être réalisée en atmosphère carbonique.

Les résultats obtenus sont donnés en charges (⊕) (faradays) rapportées à un at./g. d'iode dans la colonne (⊕) a du tableau d'analyses.

A cette méthode un peu longue, nous avons assez tôt substitué la suivante :

b) Péchard (16) a montré qu'en milieu acide et à froid, le sulfate ferreux ne réduit l'acide periodique qu'en acide iodique, suivant :

$I^{7+} + 2Fe^{2+} \rightarrow I^{5+} + 2Fe^{3+}$; la réduction de l'acide iodique ne commence qu'au bout d'un temps relativement long.

Nous l'avons contrôlé, et nous ajoutons que l'on peut laisser SO_4Fe en présence de IO_3H en milieu légèrement acide pendant un bon quart d'heure sans voir apparaître d'iode libre. Agissant sur les cobaltiperiodates, SO_4Fe réduit l'acide periodique en acide iodique, et le cobalt trivalent en cobalt bivalent. A la prise d'essai dissoute, on ajoute quelques cm^3 de SO_4H_2 1/9, puis un excès connu d'une solution titrée de sulfate ferreux, et on titre de suite l'excès de sulfate ferreux par une solution titrée de permanganate environ 0,02 M (0,1 N). La solution de sulfate ferreux doit être étalonnée par rapport au permanganate aussitôt avant ou après le dosage. Un I^{7+} cède 2 $(\oplus)$ et un Co^{3+} cède 1 $(\oplus)$. Les résultats sont donnés en faradays $(\oplus)$ rapportés à un at./g. d'iode dans la colonne $(\oplus)$, du tableau d'analyses.

Nous avons utilisé cette méthode avec les monocobaltiperiodates insolubles : en les écrasant avec un agitateur, au sein de la solution de sulfate ferreux, leur dissolution ne demande que quelques minutes.

Nous avons utilisé aussi cette méthode pour doser l'iode heptavalent dans les cupriperiodates, où la présence du cuivre rendait impossible le dosage iodométrique.

Vérification de la méthode. — Solution de IO_4Na 0,1218 M MnO_4K 0,1163 N.

$cm^3 IO_4Na$	$cm^3 MnO_4K$ équivalente	Calculé
10,40	21,80	21,75
12,60	26,30	26,35
14,80	30,9	30,95

III. — Description des expériences.

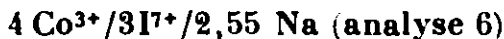
1. *Tétracobaltiperiodates de sodium.* — 20 g. de $(NO_3)_2Co$. 6 Aq et 20 g. de métaperiodate $IO_4Na.3H_2O$ sont dissouts dans 300 cm^3 d'eau chaude additionnés de quelques cm^3 d'acide nitrique, on refroidit et verse en agitant bien dans une solution froide de 30 g. de $HONa$ dans 300 cm^3 d'eau; il se produit un abondant précipité vert clair que l'on verse de suite dans 100 cm^3 d'acide azotique concentré (42° Bé) dilués à 300 cm^3 . Le précipité se dissout presque totalement en donnant une solution vert intense que l'on filtre et abandonne. Le dépôt complet des cristaux demande de trois à huit jours, il est constitué par une grosse majorité de petits cristaux plats vert noirâtre, et d'un peu de microcristaux vert olive. On sépare soigneusement les deux espèces par lévigation. Il suffit d'agiter énergiquement le liquide et de le décantier de suite, les microcristaux sont entraînés, on répète cette opération (dans l'eau mère) autant de fois qu'il est nécessaire, et termine par essorage, lavage à l'eau froide, et séchage à l'air libre des cristaux vert foncé. Le rendement en cristaux vert foncé oscille entre 7 et 9 g. (soit 33 0/0 par rapport au cobalt utilisé), celui en cristaux vert olive est de l'ordre du gramme.

Les analyses 1 à 7 sont relatives à différentes préparations échelonnées sur trois ans de recherches. Le rapport Co/I oscille autour de 1,33 et correspond au rapport simple 4 Co,3 I le rapport Na/I est variable. Les charges $(\oplus)_a$ et $(\oplus)_b$ correspondent bien aux valences I^{7+} et Co^{3+} ; on a théoriquement :

$$(\oplus)_a = 9,33 \quad \text{et} \quad (\oplus)_b = 3,33$$

La recherche de l'anion NO_3^- dans le produit a été négative.

La solubilité du produit obtenu est d'environ 4 g./litre à froid ; on peut en dissoudre environ 10 g. dans 1 litre d'eau bouillante. Il est beaucoup moins soluble en présence d'un excès d'ions Na^+ : A 5 g. de sel (analyse 4) dissout dans 500 cm³ d'eau chaude, on ajoute 100 cm³ d'une solution saturée de NO_3Na , la recristallisation a lieu de suite et est presque totale à froid. Le précipité obtenu est nettement cristallin (aspect de petits carrés) et a pour composition :



Autre préparation. — On mélange à froid 20 g. de $IO_4Na.3 Aq$, 20 g. de $(NO_3)_2Co.6 Ag$, 0,6 g. de NO_3Ag , 60 g. de $S_2O_8Na_2$ et 600 cm³ de SO_4H_2 1/9, puis chauffe peu à peu. La réaction d'oxydation du sel cobalteux en complexe cobaltique commence vers 50° ; on maintient vers 80° pendant vingt minutes, et filtre à chaud un léger précipité constitué par un mélange de cobaltiperiodates d'argent. Le filtrat laisse déposer par refroidissement une poudre microcristalline, qu'on essore, lave à l'eau froide, et sèche sous vide. Rendement 8 g. C'est du tétracobaltiperiodate de sodium (analyse 31), renfermant des traces d'argent.

Remarques. — a) Cette expérience démontre que l'acide persulfurique semble ne pas pouvoir oxyder en milieu acide les sels cobalteux en sels cobaltiques parce que ces derniers sont instables et sont détruits aussitôt formés.

b) Le nitrate d'argent (plus exactement les ions Ag^+) catalyse l'oxydation ; en son absence, le rendement est presque nul.

2 *Tétracobaltiperiodate trisodique* (sel neutre). — 4 g. de sel acide (analyse 4) sont dissouts dans un peu plus de 560 cm³ d'eau chaude ; on ajoute juste la quantité de soude diluée nécessaire pour amener 500 cm³ de cette solution à neutralité au rouge de phénol, puis 50 g. de NO_3Na dissouts dans le minimum d'eau : on obtient un précipité nettement cristallin (petits carrés accolés par quatre), qu'on essore, lave à l'eau froide, sèche sous vide sec. Rendement 3 g. (analyse 7). Correspond à $4 Co^{3+}/3 I^{7+}/3 Na$.

3. *Tétracobaltiperiodates de potassium ou d'ammonium.* — L'addition d'un sel de potassium ou d'ammonium à une solution de tétracobaltiperiodate de sodium donne de suite un précipité microcristallin vert foncé de tétracobaltiperiodate de potassium ou d'ammonium. L'anion tétracobaltiperiodique se présente donc comme un réactif des sels de potassium et d'ammonium : il n'est pas plus sensible que le cobaltinitrite de sodium, mais est plus stable vis-à-vis d'un milieu acide fort.

Les analyses 15 à 19 sont relatives à des sels obtenus à partir du sel de sodium pur (analyse 15, à rapprocher de l'analyse 6) ou à partir des eaux mères de ce sel.

4. *Tétracobaltperiodate de barynm.* — On ajoute 20 g. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ à 13 g. de sel de Na (analyse 4) dissouts dans 1,5 litre d'eau bouillante; on obtient un précipité vert nettement microcristallin, que l'on lave par décantation, essore, sèche sous vide sec; il a pour composition $(4 \text{Co}^{3+}/3\text{I}^{7+})_2/\text{Ba}_3$ (analyse 20).

Pour mesurer $(\oplus)_b$, on a d'abord décomposé le sel par un excès de SO_4H_2 1/9.

5. *Tétracobaltperiodate d'argent.* — L'addition de nitrate d'argent en excès à une solution de tétracobaltperiodate de sodium donne un précipité vert foncé qui à chaud, et surtout en présence d'un peu d'acide nitrique où il est légèrement soluble, devient rapidement cristallin et très dense. Il est soluble dans l'ammoniaque, dans l'acide nitrique assez concentré. Les analyses 22 et 23, relatives à deux préparations différentes, correspondent à la formule $4 \text{Co}^{3+}/3\text{I}^{7+}/3 \text{Ag}$, avec une légère déliciencie en argent.

6. *Acide tétracobaltperiodique libre.* — 5 g. de sel de Na (analyse 4) sont dissouts dans 500 cm^3 d'eau chaude; on laisse refroidir et ajoute 100 cm^3 d'acide nitrique (42°B°) exempt de vapeurs nitreuses. Les microcristaux obtenus sont lavés à l'eau froide et séchés sous vide sec. Rendement 3,5 g. (analyses 26 et 27).

Nous l'avons encore obtenu en décomposant le sel de barynm par un léger excès d'acide sulfurique (analyse 28) ou en décomposant le sel d'argent par la quantité calculée d'acide chlorhydrique, on doit alors ajouter de l'éther pour coaguler le chlorure d'argent; on concentre le filtrat à froid, sous vide (analyse 29); le produit obtenu peut être redissout et recristallisé de sa solution (analyse 30). Le produit solide semble indéfiniment stable. Des échantillons préparés il y a deux ans sont restés inaltérés (contrôlé par analyse).

7. *Courbe de neutralisation de l'acide tétracobaltperiodique.* — Produit de départ: acide analyse 26. On en fait une solution 5,32 10^{-3}M (1 mol./g.: 4Co^{3+}) (les solutions plus concentrées sont saturées).

100 cm^3 de cette solution sont neutralisés progressivement par HONa 0,1272 M, et on prend le p_{H} de la solution après chaque addition de soude. Les mesures de p_{H} ont été faites par M. Thiesse, au moyen de l'électrode de verre (11), f représente le rapport mol./g. HONa : mol./g. Acide.

f	0	1,44	2,40	2,52	2,64	2,76	2,88	2,94	3,00	3,06	3,12	3,20	3,24
p_{H}	2,16	2,52	3,13	3,30	3,54	3,90	4,75	5,68	6,95	8,02	8,15	8,48	8,60

Des portions de courbe construites avec d'autres solutions montrent l'absence de tangente d'inflexion pour $f = 1,2$ et 4. Il n'y a donc qu'une tangente d'inflexion entre $p_{\text{H}} = 6$ et $p_{\text{H}} = 7$ pour $f = 3$.

Le coefficient d'ionisation suivant:

$$(4 \text{Co}^{3+}.3\text{I}^{7+})\text{H}_3 \rightleftharpoons (4 \text{Co}^{3+}.3\text{I}^{7+})^{\equiv} + 3\text{H}^+ \text{ est d'environ } 0,5 \\ \text{d'après } p_{\text{H}} = 2,16 \text{ pour } f = 0.$$

L'acide tétracobaltperiodique est donc un acide de force moyenne, triacide, les trois fonctions acides étant de même force; son indicateur de neutralisation sera le rouge de phénol qui vire entre p_H 6,8 et 8,4. Nous avons constaté que dans un titrage ordinaire le virage obtenu est très net, malgré la coloration de la solution.

Les sels d'argent et de baryum des expériences 4 et 5, le sel de sodium de l'expérience 2, sont donc bien des sels neutres.

8. *Monocobaltperiodates de sodium et de cobalt bivalent.* — La petite quantité de microcristaux vert olive obtenue dans l'expérience 1, est analysée (analyse 8 et 9). C'est probablement du *monocobaltperiodate de sodium*, avec le rapport $1Co^{3+}/11^{1+}$, souillé d'un peu de tétracobaltperiodate.

Autre préparation. — On dissout à ébullition dans 200 à 250 cm³ d'eau acidifiés par 20 cm³ de SO_4H_2 1/9, les poids indiqués ci-dessous de $IO_4Na \cdot 3H_2O$ et de $(NO_3)_2Co \cdot 6H_2O$. puis, en maintenant vers 100°, on ajoute 20 g. de $S_2O_8Na_2$; il se forme rapidement un précipité vert jaunâtre, on refroidit, essore, lave à l'eau, sèche sous vide sec. Les filtrats sont verts et laissent au bout de plusieurs jours déposer du tétracobaltperiodate de sodium.

Préparation	Poids de		Rdt	Anal. N°
	periodate	sel de cobalt		
1	10 g.	10 g.	6 g.	10
2	20	10	7	11
3	10	20	8,5	12

Rappelons que pour un tétracobaltperiodate $(\oplus)_b = 3,33$

pour un monocobaltperiodate $1Co^{3+}/11^{1+}$ $(\oplus)_b = 3,00$

9. *Influence de l'acidité sur la réaction.* — La proportion de tétracobaltperiodate formée croît avec l'acidité du milieu, et comme cette acidité s'accroît pendant la réaction par suite de la décomposition du persulfate, seules les premières fractions de sel précipité seront exemptes de tétracobaltperiodates :

20 g. de $IO_4Na \cdot 3H_2O$ sont dissouts dans environ 250 cm³ d'eau bouillante, on dissout d'autre part ensemble 20 g. de nitrate de cobalt et 40 g. de persulfate de sodium, filtre le léger précipité formé, mélange les deux solutions, et chauffe. Le précipité vert apparaît vers 70°, on maintient pendant dix minutes à 80°, essore la portion α obtenue, puis reporte le filtrat à ébullition, ce qui redonne une deuxième portion β . α et β sont lavées, puis séchées sous vide sec.

α (rendement 7,2 g. analyse 13) est du monocobaltperiodate propre $(\oplus)_b = 2,98$.

β (rendement 7,9 g. analyse 14 est nettement impur.

Le monocobaltperiodate de sodium et de cobalt est insoluble dans l'eau, dans les acides et les bases dilués.

10. *Monocobaltperiodate d'argent.* — 2,12 de sel de sodium et de cobalt (analyse 11) sont mis en suspension dans une solution bouillante de 10 g. de NO_3Ag dans 50 cm³ d'eau; on maintient l'ébullition pendant un quart d'heure, laisse refroidir filtre et lave

et sèche le produit brun obtenu (rendement : 2,76 g.). Le filtrat renferme du cobalt bivalent. Le produit a pour formule $1 \text{ Co}^{3+}/1 \text{ I}^{7+}/1,87 \text{ Ag}$ (analyse 24).

Une autre expérience effectuée avec le produit α (analyse 13) donne un résultat analogue (analyse 25).

La mesure de $(\oplus)_b$ a été faite en présence d'un peu de ClH , qui par double décomposition, solubilise le complexe.

11. *Monocobaltperiodate de baryum*. — 4 g. du sel de cobalt et de sodium (analyse 13) sont mis en suspension dans une solution bouillante de 70 g. de $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ dans 700 cm^3 d'eau ; on maintient

TABLEAUX DES RÉSULTATS ANALYTIQUES

I. Sels de sodium.

Analyse n° :	I O/O	Co O/O	Na O/O	En at. g. rapportés à 1 at. g. d'iode				
				I	Co	Na	$(\oplus)_a$	$(\oplus)_b$
1	31,0	19,6	1,99	1,00	1,36	0,357	9,36	
		19,5	1,96					
2	30,5	19,25	2,2	1,00	1,36	0,398	9,54	
3	33,0	20,6	1,87	1,00	1,34	0,314		
4	30,8	19,0	2,69	1,00	1,328	0,483	9,20	3,28
5	33,2	20,55	2,0	1,00	1,333	0,332		
6	30,4	18,6	4,69	1,00	1,32	0,85		
7	32,5	20,0	6,14	1,00	1,325	1,04		3,32
8	34,6	16,7	4,25	1,00	1,04	0,68	9,10	
9	35,0	17,6	3,82	1,00	1,08	0,60		
10	33,6	23,2	2,44	1,00	1,49	0,40		3,10
11	33,6	21,6	3,16	1,00	1,38	0,516		3,06
12	32,5	24,2	1,43	1,00	1,60	0,242		3,20
13	32,3			1,00				2,98
14	33,1			1,00				3,22
31	33,9	20,75	1,83	1,00	1,315	0,397		3,30

II. Sel de potassium.

Analyse n° :	I O/O	Co O/O	K O/O	En at. g. rapportés à 1 at. g. d'iode		
				I	Co	K
15	31,7	20,0	8,30	1,00	1,35	0,85
16	34,5	21,2	6,08	1,00	1,32	0,57
17	34,2	21,4	5,71	1,00	1,35	0,54
18	33,7	20,6	6,64	1,00	1,32	0,642

III. Sel d'ammonium.

Analyse n° :	I O/O	Co O/O	NH_4 O/O	En at. gr.		
				I	Co	NH_4
19	35,2	22,1	2,84-2,86	1,00	1,35	0,57

IV. Sels de baryum.

Analyse n° :	I O/O	Co O/O	Ba O/O	En at. g. rapportés à 1 at. g. d'iode			
				I	Co	Ba	$(\oplus)_b$
20	29,15	18,03	16,2	1,00	1,33	0,515	3,22
21	27,8	14,95	22,4	1,00	1,16	0,744	

V. Sels d'Argent.

Analyse n° :	10/0	Co 0/0	Ag 0/0	En at. g. rapportés à 1 at. g. d'Iode.				
				I	Co	Ag	(+) _a	(+) _b
22	27,1	16,9	21,8	1,00	1,35	0,94	9,40	
23	26,8	16,7	22,0	1,00	1,337	0,965		
24	24,5	11,8	39,0	1,00	1,035	1,87		3,06
25	24,8	11,46	30,3	1,00	0,995	1,87		2,90

VI. Acide libre.

Analyse n° :	10/0	Co 0/0	En at. g. rapportés à 1 at. g. d'Iode.		
			I	Co	(+) _b
26	35,2	21,9	1,00	1,345	
27	35,65	22,2	1,00	1,34	3,314
28	32,3	19,8	1,00	1,32	3,296
29	31,6	20,05	1,00	1,36	3,31
30	32,05	19,95	1,00	1,34	3,25

l'ébullition pendant un quart d'heure, filtre à chaud, et lave à l'eau bouillante. Le filtrat renferme du cobalt bivalent.

L'analyse du produit obtenu (analyse 21) montre que le déplacement du cobalt bivalent n'a pas été aussi complet que par le nitrate d'argent.

12. *Acide monocobaltipériodique*. — Le sel de baryum précédent est péniblement et très incomplètement décomposé à froid par l'acide sulfurique dilué. Le filtrat vert donne avec le nitrate d'argent un précipité brun, il doit donc renfermer l'acide monocobaltipériodique; mais par concentration à froid, il ne laisse déposer que l'acide tétracobaltitriperiodique $(+)_b = 3,37$.

IV. — Existence probable d'autres complexes.

a) Dans l'expérience 1, le précipité vert abondant que donne le mélange de sel de cobalt et de périodate quand on le verse dans la soude, n'a pu être déterminé; il passe à l'état colloïdal dès qu'on le lave à l'eau froide. Sa solution nitrique, solution mère des tétracobaltipériodates, ne les renferme pas primitivement, car aussitôt après sa préparation, elle ne donne aucun précipité avec les sels de potassium ou d'ammonium. alors qu'une solution de tétracobaltipériodate en donne un de suite. Le précipité n'apparaît que très lentement, plus rapidement à chaud, et les tétracobaltipériodates obtenus sont donc dûs à l'évolution d'un complexe initial que nous n'avons pas pu délinier jusqu'à présent,

b) En versant brutalement dans une solution de *potasse* à 15 0/0 une solution légèrement acide de sel de cobalt et de métapériodate alcalin, on obtient une solution vert intense, parfois limpide, parfois troublée par un précipité colloïdal quasi impossible à filtrer. Nous n'avons jusqu'à présent rien pu *isoler* de façon *certaine* de ces solutions. Si on les additionne d'alcool, il se sépare dans le fond du vase une masse vert foncé semi-liquide très visqueuse.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) *Traité de Chimie Minérale de Pascal*, t. 11, p. 153 et 169.
- (2) ROSENHEIM et YANG, *Z. anorg. Chem.*, 1923, 129, 181.
- (3) PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, 30, 182.
- (4) URTIS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1925, 44, 424.
- (5) WRINLAND et KÖPPER, *Z. anorg. Chem.*, 1900, 22, 256.
- (6) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 479 et 1632 et 1936, 3, 360.
- (7) L. MALAPRADE, *C. R. Acad. Sc.*, 1937, 204, 979.
- (8) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 582.
- (9) LAUTSCH, *J. prakt. Chem.*, 1867, 100, 89.
- (10) BENEDICT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1905, 34, 584.
- (11) THIRASSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 49.
- (12) WILLARD et THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1828.
- (13) WILLARD et HALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 2248.
- (14) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1930, 47, 405.
- (15) JOE, *Ann. Chim. phys.* (7), 1900, 20, 205.
- (16) PÉCHARD, *C. R. Acad. Sc.*, 1899, 128, 1103.

(Ecole Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.)

N° 23. — Contribution à l'étude de la préparation du peroxyde et de l'oxyde de lithium: par P. PIERRON.

(26.10.1938.)

Une solution saturée de lithine dans l'alcool à 95° est précipitée à l'ébullition par la quantité théorique de perhydrol, le précipité obtenu est décanté et lavé deux fois pendant 30 minutes avec de l'alcool à 95°, bouillant; le résidu après passage sous vide en présence de P_2O_5 pendant quelques heures, est constitué par du peroxyde de lithium.

Le Li_2O_2 qui est ainsi rapidement obtenu fournit facilement, par dissociation sous vide à 300° du Li_2O très pur.

Nous avons été amenés, au cours des études que nous poursuivons sur certaines réactions des oxydes métalliques, à préparer du peroxyde et de l'oxyde de lithium.

La préparation du peroxyde de lithium est plus difficile que celle des peroxydes des autres métaux alcalins ou des métaux alcalino-terreux: on ne peut pas, en effet, la réaliser par combustion du métal ou par chauffage de l'oxyde dans l'oxygène sec à température élevée, car il est instable sous l'action de la chaleur, et dès 250° il abandonne de l'oxygène.

Il faut donc utiliser une méthode détournée.

La littérature indique deux moyens d'obtention de Li_2O_2 .

1^{re} Méthode (oxydation du métal en solution).

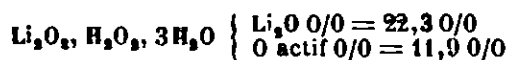
Un premier moyen, qui donne de bons résultats avec les autres métaux alcalins, consiste à oxyder par l'oxygène sec du Li en solu-

tion dans NH_3 liquide : 1,5 g. de Li sont dissous dans 30 cm³ de NH_3 liquide, et on fait barboter dans cette solution de l'oxygène, jusqu'à ce que sa couleur primitivement bleue vire au blanc ; après évaporation de NH_3 , à l'abri de l'air, le produit blanc obtenu est un mélange de peroxyde et d'oxyde de Li : une série d'études, tendant à la mise au point de ce procédé pour la préparation de Li_2O_2 pur, avec essais de modification des concentrations, températures, vitesses, vitesses de passage, etc., a échoué, et nous n'avons pas pu obtenir une teneur en Li_2O_2 dépassant 23 0/0.

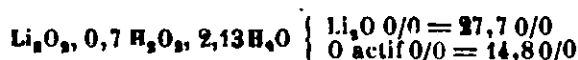
2^e Méthode (de Forcrand C. R., 1900, 130, 1465).

Une seconde méthode est donnée comme une méthode de préparation proprement dite :

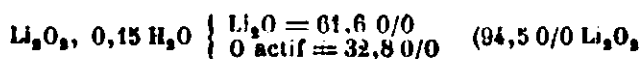
C'est une précipitation par l'alcool éthylique d'une solution de lithine et d'eau oxygénée : on ajoute à 1 volume d'une solution de lithine à 9 0/0, 3 volumes d'eau oxygénée à 12 volumes et 4,5 volume d'alcool éthylique à 95° : il se dépose lentement des cristaux de composition :



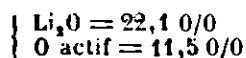
Ce produit est alors soumis à l'action du vide en présence de P_2O_5 , pour éliminer les molécules de H_2O et H_2O_2 . Après 6 jours, l'auteur obtient un corps ayant la composition suivante :



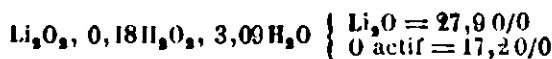
Enfin, après 6 ou 7 semaines, il arrive à :



Ayant repris ce procédé, dans les conditions indiquées par l'auteur, nous avons obtenu par précipitation, des cristaux correspondant à la même formule :



Mais la déshydratation sous vide en présence de P_2O_5 ne nous a donné, même après 3 mois qu'un corps de composition :



lequel résistait ensuite sans changement de composition à un vide plus prolongé : d'où impossibilité d'arriver à Li_2O_2 anhydre.

Ayant essayé de réaliser cette déshydratation à 65° sous vide en présence de P_2O_5 , nous obtenions une élimination beaucoup plus rapide, d'eau, mais en même temps de grosses pertes d'oxygène, d'où également impossibilité d'arriver au peroxyde anhydre.

Ces quelques essais montrent donc que cette méthode ne conduit

pas toujours au résultat escompté, et qu'elle nécessite, de la part de l'opérateur une mise au point assez délicate de la technique nécessaire.

D'autre part, elle a le grand inconvénient d'être très longue puisqu'elle peut nécessiter plusieurs mois.

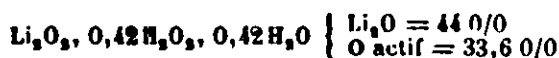
Modification du 2^e procédé.

Or, en poursuivant nos études, nous avons fait les 3 remarques suivantes :

1^{re} *Remarque.* — Si on modifie les conditions d'opération en précipitant une solution alcoolique à 95°, de HOLi , presque saturée, par une quantité théorique de perhydrol, on obtient un précipité déjà moins hydraté que celui qu'on obtenait précédemment :



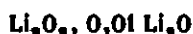
2^e *Remarque.* — Si cette précipitation est effectuée à l'ébullition au lieu d'être effectuée à froid, la formule du précipité est encore moins hydratée :



3^e *Remarque.* — Si au lieu de filtrer dès que la précipitation est obtenue, on fait bouillir le mélange alcoolique pendant 30 minutes, décante, lave de nouveau pendant 30 minutes avec de l'alcool à 95° bouillant, on obtient un corps dont la densité a diminué (sa décantation est longue) il répond à la formule :



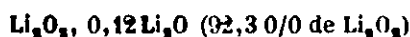
Soumis au vide en présence de P_2O_5 pendant une nuit, il fournit le corps :



qui est du peroxyde de lithium très suffisamment pur (99,4 0/0 de Li_2O_2).

Cette méthode ne nécessite donc que quelques heures au lieu de plusieurs mois. Avec 10 g. de HOLi on obtient 5 ou 6 g. de Li_2O_2 : mais comme les solutions alcooliques ayant servi soit à la précipitation, soit aux lavages, peuvent être utilisées successivement à plusieurs opérations ultérieures, la perte en lithine est faible.

Il y a lieu pourtant de remarquer que l'on ne peut impunément prolonger la durée du lavage à l'ébullition du précipité. Ex. après 5 heures de ce lavage à l'ébullition et dessiccation pendant une nuit en présence de P_2O_5 , on a obtenu un corps :



Préparation de l'oxyde de lithium.

Ce moyen d'obtention rapide du peroxyde de lithium présente aussi l'intérêt de fournir une méthode commode de préparation de l'oxyde de lithium.

Si, en effet, la préparation de cet oxyde est facile théoriquement, par ex. : par fusion et décomposition dans le vide du nitrate ou du carbonate de lithium à 700° ou 800°, pratiquement, on rencontre de grosses difficultés quand on veut l'obtenir.

En effet, les sels de lithium, qui sont fusibles bien avant leur température de décomposition, se répandent, dès le début de l'opération sur toute la surface des parois du récipient métallique dans lequel on opère et l'oxyde de lithium, très actif vis-à-vis de la plupart des métaux, attaque les parois de ce récipient dès qu'il prend naissance; de sorte que même si on opère dans un creuset d'argent, celui-ci est détérioré très rapidement et le Li_2O obtenu n'est pas pur.

Au contraire, avec du peroxyde de Li — qui pour cet usage pourra même sans inconvénient contenir un peu de Li_2O — un simple chauffage dans le vide à 300° dans un tube de pyrex fournira du Li_2O pulvérulent, parfaitement blanc et parfaitement pur, en quantité théorique.

BIBLIOGRAPHIE

Die Chemie des Pyrrols. Band II, Iste Hälfte: Porphyrine-Hämin-Bilirubin und ihre Abkömmlinge (La chimie du pyrrole, volume II, première partie: Porphyrines, hématine, bilirubine et leurs dérivés); par H. FISCHER et H. ORTH. 1 vol., 764 p. Akad. Verlagsges., édit., Leipzig, 1938.

Le premier volume de la « Chimie du pyrrole » dont nous avons signalé la parution en 1934, est une remarquable mise au point de chimie organique générale, dont l'intérêt réside à la fois dans l'exposé de questions fondamentales pour tout organicien et pour tout biochimiste et dans la préparation à l'étude particulière des pigments tétrapyrroliques. Le second volume de l'ouvrage est consacré à ceux-ci et sa première partie traite des porphyrines et des pigments animaux qui en dérivent.

L'autorité qui s'attache au nom du fondateur de la chimie moderne du pyrrole et de ses dérivés permet de prévoir la qualité de la monographie qu'il présente avec son élève Orth. Celle-ci est à la fois une mise au point claire et concise de toutes les questions posées par la chimie des pigments tétrapyrroliques et une source de documentation des plus précieuses. Elle est telle que nul autre que le Maître incontesté de la Chimie Organique allemande n'aurait pu la réaliser.

Elle a la simplicité et la perfection des ouvrages classiques.

J. ROCHE.

Ergebnisse des Enzymforschung (Mises au point sur la chimie des enzymes); par F. F. NORD et R. WEIDENHAGEN. Vol. VII, 1 vol., 457 p., Akad. Verlagsges., édit., Leipzig, 1938.

Le nouveau volume annuel de la collection dirigée par MM. NORD et WEIDENHAGEN comprend les quinze mises au point suivantes : A. E. STEARN, La théorie des vitesses absolues de réaction appliquées aux catalyses enzymatiques. E. BAMANN et W. SALZER, Lyo- et desmoenzymes. C. FROMAGEOR, Sulfatases. B. HELFERICH, Emulsine. H. BRÜDERECK, Nucléases. M. L. ANSON, La carboxypeptidase cristallisée. F. SCHNEIDER, Les enzymes dans la tannerie. T. THUNBERG, Les recherches récentes sur les déhydrogénases. O. WARRURG, La constitution chimique des ferments. K. BERNHAUER, La biochimie des bactéries acétiques. O. MARRACK, L'immunochimie et ses rapports avec les enzymes. A. TAUBER, L'interaction de l'acide ascorbique et des enzymes. H. RAISTRICK, Certains aspects de la biochimie des moisissures. H. KARSTBÖM, Adaptation enzymatique chez les microorganismes. A. MITTASCH, Catalyse et déterminisme.

Comme le montre cette énumération, les sujets traités sont des plus divers et tous les auteurs sont également qualifiés pour présenter les questions exposées dans ce volume. Les uns et les autres méritent également de retenir l'attention des biochimistes, mais qu'il soit permis de signaler l'intérêt tout particulier de l'exposé d'O. Warburg sur « la constitution chimique des ferments ».

Le tome VII de cette collection est conçu dans le même esprit et suivant la même formule que les précédents et, comme ceux-ci, il sera bien accueilli de tous les chimistes. Il faut savoir gré à MM. NORD et WEIDENHAGEN d'avoir adopté pour leur publication une formule assez heureuse pour pouvoir être conservée après six années d'expérience. Si le mérite qui appartient aux auteurs des différents chapitres de chaque volume ne saurait être discuté, notre gratitude et nos éloges n'en doivent pas moins être acquis à ceux qui, chaque année, assument la lourde charge de la préparation d'un nouveau tome de « Mises au point sur la chimie des enzymes ».

J. ROCHE.

ERRATA

Mémoire B. LAUTIÉ, n° 141, 1938, 5 :

Page 1312, dernière ligne, *lire* : ...chaleur moléculaire de dissolution.

Page 1314, ligne 1 : Les droites isovalentes sont souvent parallèles; les (QL) sont alors additives.

Page 1315, ligne 16 : ...avec les (ql) et sont souvent additives.

Page 1317, ligne 17 : ...est largement différente...

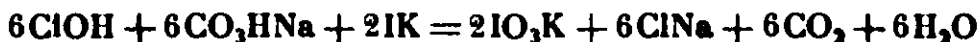
N° 164. — Note sur la méthode chlorométrique de Pontius; par Marc CHAMBON (1).

(20.6.1938.)

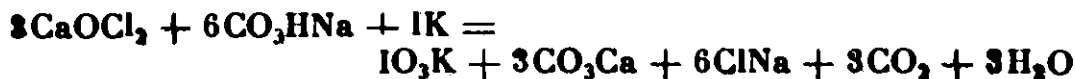
J. Pontius (de Moscou) publiait en 1904 une méthode chlorométrique très intéressante qui, disait-il modestement, ne doit point se substituer à l'excellente méthode de Penot, mais simplement en être le complément, se signalant par la netteté du terme de la réaction. Malgré sa commodité et sa précision satisfaisante, cette méthode, vulgarisée par une note de Royer, ne figure dans aucun traité classique et cependant a été adoptée par de grandes administrations comme méthode de titrage et d'expertise des hypochlorites.

Nous nous proposons dans cette note d'étudier le mécanisme de cette réaction qui a pu susciter quelques difficultés.

Pontius signalait que l'oxydation de l'iodure de potassium se poursuit régulièrement et quantitativement dans une solution de chlorure de chaux devenue alcaline par le bicarbonate de sodium et selon un processus que l'on peut résumer dans les équations suivantes :



que l'on peut exprimer plus brièvement quant au résultat final :



Cette équation montre que 1 mol. IK est oxydée par 3 mol. d'hypochlorites et correspond à ce que l'on appelle si improprement 6 atomes de « chlore actif ». Si l'on fait donc une solution avec $\frac{1}{10} \cdot \frac{\text{IK}}{8}$ soit $\frac{166}{60} = 2,7667$ g. de IK par litre d'eau, on réalise une solution correspondant à une solution N/10 de « chlore actif » c'est-à-dire dont chaque cm^3 équivaut à 0,003546 g. de chlore.

La prise d'essai de chlorure de chaux pesée P gr. (5 g.) broyée en présence de peu d'eau, puis épuisée au mortier avec de l'eau est diluée à 500 cm^3 et versée dans une fiole jaugée et bouchée. On prélève 20 cm^3 de la suspension agitée, verse dans une fiole conique avec 30 cm^3 d'eau et additionne de 4 g. de bicarbonate de sodium pur et de 1 cm^3 d'empois d'amidon. Puis l'on fait tomber lentement la solution titrée de IK. La fin du titrage est indiquée très nettement par la persistance de la coloration bleue de l'empois. Si N cm^3 est le volume de sol. IK N/10 on peut en déduire le titre en degrés chlorométrique français par la formule $T = 27,57 \frac{N}{P}$.

(1) Par suite d'une erreur matérielle de mise en pages, une partie importante du texte de ce mémoire a été déplacée dans le n° de Novembre 1938, t. 5, p. 1458. Nous reproduisons ci-après le texte intégral rectifié.

Pontius ne dit rien sur le processus du virage terminal et c'est à tort que les deux principaux commentateurs de cette méthode, Treadwell et Kohitoff lui attribuent l'équation iodico-iodhydrique classique qui expliquerait très bien le virage de l'empois dû à l'iode libéré :

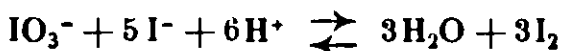


Mais par contre il insiste sur la nécessité d'une quantité suffisante de CO_3HNa et en particulier dans le cas des eaux de Javel dont l'excès de base libre devra de préférence être neutralisé par une solution d'acide borique avant addition de CO_3HNa ; si le bicarbonate est en quantité insuffisante ou si le mélange est trop alcalin, on consomme trop d'iodure et après quelques instants l'empois bleuit très fortement.

Quel est donc le mécanisme de la réaction ?

Les auteurs admettent que le CO_3HNa joue un rôle tampon ramenant et maintenant le p_{H} de la solution entre 8 et 9.

Treadwell n'examinant dans cette réaction que le seul virage final de l'empois d'amidon admet qu'il est dû à la libération d'iode selon l'équation classique :

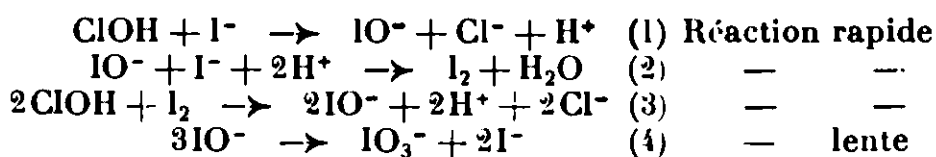


et s'inquiète de savoir dans quels rapports se trouvent l'iode libre et l'iodure à la fin du dosage à l'apparition de la coloration bleue de l'empois. Si en effet on considère la constants d'équilibre de cette réaction, calculée par Forster :

$$\frac{(\text{H}^+)^6 \cdot (\text{IO}_3^-) \cdot (\text{I}^-)^5}{(\text{I}_2)^3} = 2,8 \times 10^{-46} \text{ à } 25^\circ$$

et si l'on admet que (IO_3^-) est constant et voisin, à la fin d'un dosage ordinaire, de N/100 il est facile de calculer le rapport $\frac{\text{I}^-}{\text{I}_2}$ pour différents p_{H} ; égal à 0,5 pour p_{H} 7, le rapport passe à 19,5 pour p_{H} 8, et à 123 pour p_{H} 9, c'est dire que plus le milieu sera alcalin, plus il sera nécessaire d'employer d'iodure pour obtenir un virage de l'empois avec la quantité minimum d'iode libre. C'est là une cause d'erreur qui diminue la sensibilité de la méthode par rapport à celle de Penot, en milieu bicarbonaté aussi. Treadwell restitue à la méthode de Pontius toute la précision désirable en opérant un titrage électrométrique.

Kohltoff seul cherche à interpréter les diverses phases de l'oxydation de l'iodure en s'appuyant sur les travaux de W. Bray et admettant comme lui que la première étape, rapide, de l'oxydation de l'ion I^- aboutit à l'hypoiodite IO^- plutôt qu'à l'iode I_2 ainsi que le voulaient Seliwanow ou Forster et Gyr ; puis l'hypoiodite se transforme plus lentement en iodate et iodure. Dans le cas des hypochlorites cette conception peut se traduire par les équations suivantes :



équations que l'on peut condenser dans celle-ci :



Lors du titrage, la goutte d'iodure qui tombe produit dans la solution d'hypochlorite une coloration brune disparaissant rapidement par suite de la réaction de l'iode, né dans la succession rapide des équations (1) et (2), sur ClOH comme en (3). Mais l'hypoiodite formé ne se transforme que lentement en iodate.

A la fin du dosage quand on a ajouté assez d'iodure pour arriver au point d'équivalence il n'y a plus de ClOH en solution et l'iode formé en (2) reste libre dans la solution et c'est lui qui colore en bleu l'empois d'amidon.

Cette théorie de Kohltoff rend bien compte de quelques faits importants. Si le dosage est mené trop rapidement, on consomme trop d'iodure et en effet l'empois bleuit après coup très fortement : c'est que l'hypoiodite non transformé ne restitue pas selon (4) l'ion I^- nécessaire à d'autres oxydations ; il en est de même en milieu trop acide. Il y a encore une trop forte consommation de solution titrée d'iodure si la réaction est trop alcaline car l'équation (2) exige une concentration en H^+ suffisante.

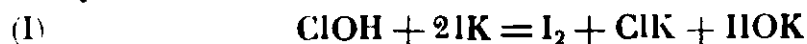
* * *

Bien que la théorie de Kohltoff soit séduisante, il faut noter d'une part quelques inexactitudes dans les équations proposées telle l'équation (3) qui n'est pas satisfaite au point de vue des charges électriques. Il en est de même, si l'on additionne membre à membre ces quatre équations ce qui donne l'équation suivante :

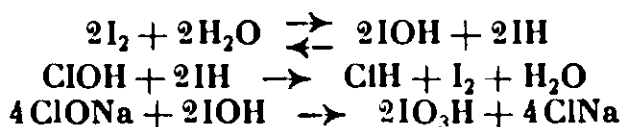


qui est conforme à la conception mais non à la réalité.

Enfin le travail de base de W. Bray n'apporte pas des arguments très convaincants sur la formation primaire IOH au cours de l'oxydation de l'iodure par ClOH. Il paraît beaucoup plus conforme à l'observation de la libération instantanée d'iode de conserver l'équation de Lunge et Schappi, admise par Seliwanow et Forster et Gyr.



L'iode ainsi libéré agit alors sur l'hypochlorite soit directement, soit par formation transitoire d'hypoiodite dans ce milieu bicarbonaté et nous envisageons le système suivant d'équations :



système qui se réduit dans l'équation suivante, analogue à celle que Pascal attribue à Reichardt :



Quant au virage final il doit être le fait de la réaction iodico-iodhydrique admis par Treadwell et que rend très vraisemblable l'acidité libérée, encore accrue si l'on envisage que tout l'hypochlorite est hydrolysé. Cette dernière hypothèse est peu vraisemblable car la constante de dissociation calculée par Soper est à 25°,

$$K = \frac{(\text{ClOH}) \cdot (\text{HONa})}{\text{ClONa}} = 1.10^{-6}.$$

Il nous a paru facile de démontrer le bien-fondé de notre hypothèse, à savoir que c'est l'iode libéré dans une phase primaire qui réduit l'hypochlorite, en obtenant un titrage identique en partant d'une solution titrée d'iode.

En nous fondant sur l'équation (II) nous avons fait une solution d'iode dans le tétrachlorure de carbone correspondant, comme dans la méthode de Pontius, à une solution N/10 de « chlore actif » c'est-à-dire N/50 puisque I_2 réduit 5 ClO^- . En dissolvant 2,54 g. d'iode par litre de tétrachlorure de carbone et opérant avec cette solution titrée comme dans la méthode de Pontius, mais sans empois, nous devons trouver les mêmes volumes de solution qu'avec la solution d'iodure, la coloration dans CCl_4 de l'iode en excès, étant extrêmement sensible pour affirmer la fin de la réaction.

L'expérience a montré que les titrages à l'iode étaient un peu plus faibles et plus exacts que ceux à l'iodure et inférieurs de 0,15 cm³ à 0,20 cm³ à ceux-ci ; Treadwell avait constaté que les titrages électrométriques présentaient la même différence de 0,20 cm³ avec les titrages en présence d'empois.

De plus, le titrage à l'iode s'effectue aussi bien en milieu franchement acide, acétique notamment où il garde la même spécificité que le vrai Pontius.

En effet, nous avons confirmé les observations antérieures de Bray, de Kohltoff, de Jacquemain et Doll que la méthode de Pontius, comme la méthode de Penot en milieu bicarbonaté, ne titraient que le chlore ou les hypochlorites à l'exclusion des chlorites ou des chlorates. Notre variante à l'iode garde la même spécificité aussi bien en milieu bicarbonaté qu'en milieu acétique, et même plus précise en ce dernier milieu.

Enfin il n'est pas sans intérêt de noter que déjà en 1826, peu après que Gay-Lussac eût fait connaître la première méthode chlorométrique, Houtou Labillardière publiait une méthode reposant sur le même principe que celle de Pontius. Il utilisait une solution faite en dissolvant à chaud 1,5 g. d'iode, 3 g. de fécule de pomme de terre, 5 g. de sous-carbonate de soude dans 200 cm³ d'eau complétant à 1 litre avec de l'eau, puis additionnant la liqueur de 450 g. de sel marin et après décantation il n'utilisait que la partie

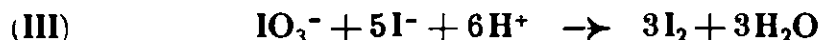
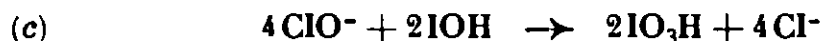
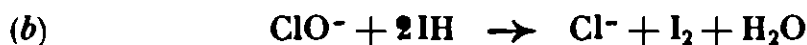
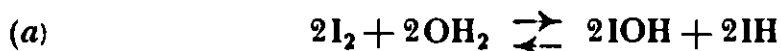
limpide. Cette liqueur était étalonnée sur une solution de chlorure de chaux et pouvait servir au dosage direct des hypochlorites, la fin de la réaction étant signalée par l'apparition de la coloration bleue de l'empois iodé.

En résumé la méthode chlorométrique de Pontius, qui repose sur l'oxydation de l'iodure de potassium en milieu fortement tamponné par le bicarbonate de sodium entre p_H 8 et 9, peut se schématiser par la réaction globale :



Elle ne dose que l'ion hypochloreux ou le chlore libre ; elle ne dose ni les chlorates, ni les chlorites doués cependant de pouvoir décolorant et dosés par la méthode de Bunsen en milieu acétique.

Nous pensons expliquer dans les équations ci-dessous le mécanisme de cette réaction par les propriétés oxydo-réductrices de l'iode libéré dans une phase primaire (I). Cet iode pouvant agir soit directement en milieu acide selon (II), soit après hydrolyse et en milieu faiblement alcalin, selon (a, b, c). Le virage terminal de l'empois d'amidon est commandé par la réaction (III) iodico-iodhydrique qui rend compte de l'erreur par excès ainsi que l'a signalé Treadwell :



Enfin nous avons vu que l'interprétation de cette réaction conduit à la possibilité d'après l'équation (II), mais sans gros avantages, sauf celui de pouvoir opérer en milieu acétique, d'obtenir la même précision et la même spécificité en utilisant simplement une solution d'iode N/50 dans le tétrachlorure de carbone.

BIBLIOGRAPHIE.

- BRAY, Z. *Physik. Chem.*, 1905-1906, 54, 463.
 FORSTER et GYR, Z. *Elektrochemie*, 1903, 9, 1.
 HOUTOU LABILLARDIÈRE, J. *Pharm. Chim.*, 1826, p. 264.
 JACQUEMAIN et DOLL, *Bull.*, 1935, 2, 1669.
 KOHLTOFF, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1922, 41, 615.
 PASCAL, *Traité Chimie Minérale*, t. 4, p. 738.
 PONTIUS, *Chemik. Zeitung.*, 1904, 28, 59.
 ROYER, *Ann. Fraudes et Fals.*, 1922, p. 147.
 SELIWANOW, *Ber.*, 1892, 25, 3617 ; 1893, 26, 985 ; 1894, 27, 1012.
 SOPER, J. *Chem. Soc.*, 1924, 125, 2227.
 TREADWELL, *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 396.

(Laboratoire de Chimie Organique et Toxicologique,
 Faculté de Médecine et Pharmacie de Lyon.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 25 NOVEMBRE 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

M. LE PRÉSIDENT fait part du décès de notre Membre d'Honneur le P^r Georges URBAIN, membre de l'Institut, directeur de l'Institut de Chimie de Paris, et donne la parole à M. G. CHAMPETIER, son élève, rédacteur en chef du *Bulletin*, qui prononce les paroles suivantes :

Je suis reconnaissant de tout mon cœur à notre Président d'avoir bien voulu me céder la parole pour me laisser le pénible devoir de vous rappeler le décès subit de Georges URBAIN. Ce geste m'a profondément touché en raison de l'affection que me portait mon Maître et du dévouement que je lui avais voué.

Georges URBAIN, dont la santé n'avait pas été sans inquiéter ses élèves et ses amis au cours du printemps dernier, s'était heureusement rétabli durant les vacances et rien ne laissait prévoir une fin si soudaine. Il s'est éteint doucement dans la nuit du 4 au 5 novembre, succombant à une infection foudroyante, heureux d'avoir pu remplir jusqu'à son dernier jour les nombreuses tâches dont il refusait de sentir l'accablement.

D'autres plus qualifiés que moi-même exposeront en détail l'œuvre considérable de Georges URBAIN. Une notice rédigée par M. Paul Job, son élève, son collaborateur et son ami, paraîtra prochainement dans notre *Bulletin*. Aussi, je ne rappellerai que dans leurs grandes lignes les recherches de ce savant original en toutes choses, pour souligner l'empreinte profonde qu'il laisse sur une génération de chimistes, et retracer le portrait de l'homme que dix ans d'intime collaboration m'avaient appris à connaître, à estimer et à aimer.

Georges URBAIN s'était imposé au monde scientifique dès 1899 par sa thèse intitulée *Recherches sur la séparation des terres rares*. Il abordait là un sujet auquel s'étaient heurtés sans grand succès les chimistes les plus réputés de l'époque. Faisant table rase des données antérieures et se dégageant des conceptions alors en faveur, il fit œuvre de novateur en reprenant le sujet à sa base, et il entreprit une des recherches les plus pénibles qu'il soit. Rien ne le rebuta, ni la rareté des produits, ni la fastidieuse monotonie de milliers et de milliers de cristallisations fractionnées. Il travailla avec une patience et un calme méthodiques qui sont un sujet d'admiration pour ceux qui connaissaient la vivacité de ses pensées et le bouillonnement de ses idées. C'est là un magnifique exemple de maîtrise de soi-même et de volonté réfléchie. Rien ne l'a découragé, ni les tentatives infructueuses, ni les difficultés expérimentales. Il

suffit de parler à mes aînés, ses collaborateurs d'avant la guerre, pour s'imaginer facilement, sans cependant y avoir pris part, l'activité intense qui régnait dans son Laboratoire de la Sorbouue et la foi ardente qu'il savait faire partager à ses élèves.

Les résultats, tous les connaissent, c'est l'identification, puis l'isolement à l'état pur et la détermination des poids atomiques des éléments des terres yttriques ; c'est la découverte de deux éléments nouveaux : *le lutécium* et *le celtium*.

Malheureusement la guerre était survenue au moment où ses travaux avaient leur plein essor. Elle les interrompit totalement et lorsqu'il reprit ses recherches après s'être consacré exclusivement pendant quatre ans à la défense de son pays, d'autres savants étrangers avaient comblé l'avance considérable qu'il avait pris sur eux, et certains résultats furent publiés ailleurs, qui logiquement auraient dû lui revenir. Il n'en gardait pas d'amertume, estimant avoir fait simplement son devoir, mais toutefois une légère mélancolie.

Georges URBAIN fut également un novateur en matière d'enseignement. Le premier, il enseigna la chimie analytique avec des notations ioniques. Il fut l'introducteur en France des théories de Werner sur les complexes minéraux, et c'est dans cette voie qu'il dirigea principalement l'activité de son laboratoire après la guerre. Mais il n'était pas homme à suivre simplement les développements d'une théorie riche et féconde ; il avait compris tout de suite que la chimie des complexes et, par la suite, celle des combinaisons moléculaires, formaient un pont entre la chimie minérale et la chimie organique. Il avait la certitude que des recherches dans ce domaine permettraient d'unifier les doctrines en faveur dans les diverses disciplines chimiques.

Ayant horreur de la spécialisation à outrance, Georges URBAIN était un des derniers esprits encyclopédiques de notre temps. Il n'aimait que les idées générales, il repoussait toutes les poussières de théories de plus en plus en faveur pour expliquer des cas particuliers et qui, faute de recoupements, sont adoptées un jour pour être abandonnées le lendemain.

Animateur puissant, il avait à plusieurs reprises au cours de ces dernières années suscité devant notre Société des exposés ou des discussions dont l'intérêt avait été souligné par tous. Ce fut le cas des exposés sur les théories de valence. Récemment, il reprenait devant nous une de ses théories, *l'homéométrie* qui devait permettre sans hypothèses de systématiser les propriétés physicochimiques des corps.

Ses ouvrages de philosophie scientifique *Les Disciplines d'une Science : la Chimie. Notions fondamentales d'élément chimique et d'atome. La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique* prendront place parmi les classiques de la Science.

Je voudrais encore rappeler l'intérêt que Georges URBAIN portait aux jeunes et l'accueil toujours bienveillant qu'il leur réservait, soit au cours d'entretiens particuliers, soit au cours de discussions publiques, malgré les apparences d'une verve quelque fois moqueuse, et d'une malice sous lesquelles se cachait une grande bonté. Il

savait les difficultés qu'éprouvent les débutants dans notre carrière, et déplorait de ne pas toujours pouvoir les aider comme il l'aurait désiré. Son appui se dissimulait souvent sous une indifférence apparente, car il n'aimait pas les remerciements, et seuls quelques uns, très rares parmi nous, qui l'ont approché de très près, peuvent savoir combien nombreux sont ceux qui ont été aidés par lui, souvent sans s'en douter.

Avec Georges URBAIN disparaît une grande figure de notre temps. Mais son œuvre continuera à se développer. Il a formé de nombreux élèves qui tous ont à cœur de travailler dans la voie qu'il leur a tracée. Il laisse en particulier de nombreux produits de terres rares résultant de ses travaux personnels : son désir a toujours été que ses élèves s'unissent pour que, lui n'étant plus là, ils continuent à les utiliser aux mieux de l'intérêt général.

Je ne peux enfin passer sous silence la sollicitude que Georges URBAIN portait à la Société Chimique, et la façon chaleureuse dont il avait été son avocat auprès des Commissions de la Recherche Scientifique pour nous aider à parer aux difficultés financières de ces temps derniers. C'est en partie grâce à lui que notre *Bulletin* a pu conserver son niveau actuel.

A sa femme si éprouvée, à son fils Pierre, notre collègue, à sa famille, la Société Chimique de France adresse ses sentiments de douloureuse sympathie.

M. le Président fait part des télégrammes que la Société Chimique a reçus à la suite du décès du Professeur Georges URBAIN et donne la parole à M. Pierre URBAIN qui exprime les remerciements de M^{me} Georges URBAIN et de sa famille pour les témoignages de sympathie qui leur ont été adressés par la Société Chimique de France, ses Sections de Province et ses membres.

Sont nommés Membres MM. BADER, BAUERSCHMITT, COMASTRI, GAMBEHINI, GIBERT, KELLER, PIERRON, VAUTIER, PIGANOL.

Sont présentés pour être nommés Membres :

LIBRARY ACCESSIONS DEPARTMENT, Science Museum, London S. W. 7. (Angleterre), présenté par MM. DELARY et CHAMPETIER.

M. S. R. MARDACHEV, Professeur à l'Institut de Médecine de Moscou, Novinskij boulevard, 25 corpus 10 quart. 12, Moscou (U.R.S.S.), présenté par MM. GAWRILOW et KOTCHECHKOV.

M. POURBAIX (Marcel), Ingénieur A. I. Br., Assistant à l'Université libre de Bruxelles, 21, avenue des Pâquerettes. Uccle 3. Bruxelles (Belgique), présenté par MM. JOLIBOIS et DELABY.

M. LACHAUX (Maurice), Pharmacien des Hopitaux, Hospice de Brévannes (Seine-et-Oise). présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. INAMURA (Yasuo), Chargé de cours à la Faculté des Arts et Métiers de Tokyo, 126, avenue Philippe-Auguste, Paris (15°), présenté par M^{me} KHOUVINE et M. CHAMPETIER.

M. CHARDONNENS (Louis), Professeur à l'Institut de Chimie, Uni-

versité de Fribourg (Suisse), présenté par MM. DHÉRÉ et CHAMPS-TIER.

M. MARIE DE FICQUELMONT (Armand), licencié ès Sciences physiques, 33, boulevard Rouget-de-l'Isle, Montreuil (Seine), présenté par MM. JOLIOU et MOURRU.

La Société a reçu le pli cacheté n° 768 déposé le 19 novembre par M. MARSCHALK.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Contribution à l'étude du système quaternaire : eau, acide acétique, alcool éthylique, acétate d'éthyle par M. Paul MION, docteur ès Sciences. Imprimerie de la Charité, Montpellier 1938.

Contribution à l'étude physico-chimique des réactions en solution organique. Emploi du pouvoir inducteur spécifique. Thèse de Doctorat ès Sciences physiques par Pierre LAURENT, Masson et Cie, Paris 1938.

M. R. DUBRISAY expose les *phénomènes observés dans la corrosion de certains métaux par les vapeurs*.

Fizeau avait signalé qu'il était possible d'obtenir des anneaux colorés en déposant un très petit fragment d'iode sur une lame d'argent. L'explication la plus simple consiste à admettre qu'une partie de la vapeur émise par l'iode est fixée par adsorption sur le métal et se comporte comme un fluide à deux dimensions, donnant à partir du centre d'émission une couche d'épaisseur décroissante; il se forme ensuite par action chimique une couche d'iodure d'épaisseur également décroissante susceptible de donner naissance à des anneaux de Newton.

M. Dubrisay a reproduit ce phénomène par une voie différente: il suffit dans une plaque de cuivre ou d'argent bien polie de percer un trou de 1 à 2 millimètres de diamètre, et de poser cette lame sur un tube à essai qui contient quelques fragments d'iode.

Supposons maintenant que l'on suspende une lame de cuivre ou d'argent dans une large cloche saturée de vapeur d'iode; on observe sur les deux faces des anneaux analogues aux précédents mais qui partent des bords et leur sont parallèles. Si la lame a la forme d'un disque, on a des anneaux circulaires; avec une plaque rectangulaire ou carrée on a des rectangles ou des carrés. On peut supposer que la vapeur d'iode se fixe par suite de l'effet Reboul aux points où la courbure est la plus forte c'est-à-dire aux bords de la plaque. Puis chaque point de la périphérie devient le centre de production d'anneaux circulaires analogues à ceux qui ont été décrits plus haut, et les lignes observées ne sont que les enveloppes de ces cercles.

Des lignes de corrosion semblables avaient d'abord été observées par l'auteur dans l'attaque des métaux par le soufre dans le vide, à propos des phénomènes qui ont fait l'objet de communications antérieures (C. R., août 1935 et P. V. de la Société chimique de

France, 25 octobre 1935). En particulier, avec des lames de cuivre ou d'argent placées dans la courte branche d'un tube en T on obtient des figures analogues à celles qu'ont décrites Paul Renaud et Costeau (*J. Chim. Phys.*, 1937) dans l'action de la vapeur d'eau sur le sodium. M. Dubrisay a opéré soit sous pression réduite avec le soufre, soit à pression ordinaire par l'iode ou aussi le brome.

M. TROMBE communique sur l'identification et le dosage du quartz par analyse thermique différentielle.

Les différentes formes de silice (quartz, tridymite, cristobalite, silice vitreuse ou précipitée) sont en général identifiées par leurs caractéristiques dilatométriques.

L'auteur propose de substituer à l'étude dilatométrique, l'étude thermique du point de transformation (quartz α -quartz β).

La méthode permet :

1° D'opérer sans agglomérant et sur des produits pulvérulents.

2° De déceler, à l'aide d'un dispositif d'analyse thermique sensible moins de 3 0/0 de quartz dans un mélange, en particulier dans le mélange quartz-silice vitreuse.

SÉANCE DU 9 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres :

MM. S. R. MARDACHEV, POURBAIX, LACHAUX, INAMURA, CHARDONNENS, MARIE DE FIQUELMONT et le LIBRARY ACCESSIONS DEPARTMENT.

Sont proposés pour être nommés membres :

M. HASKELBERG (Léon), docteur de l'Université de Paris, assistant au Daniell/Sieff, Research Institute Reboyo, Palestine ; présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. BAISSE (Jacques), ingénieur-chimiste I. C. R., 31, quai des Grands-Augustins, Paris (6°) ; présenté par MM. A. GIRARD et G. LANDULESCO.

M. CASTAGNOU (Raymond), docteur en pharmacie, assistant à la Faculté de Pharmacie, 4, chemin Bavard-Cauderan-Grande, Bordeaux (Gironde) ; présenté par MM. CHELLE et DANGOUMAU.

M. HAUN (Viktor), ingénieur-chimiste D. U. P., docteur ès sciences de l'Université de Paris, Hatzova ul. 10, Zagreb (Yougoslavie) ; présenté par MM. FOURNEAU et TREFOUEL.

M. LE BOURGEOIS (Jean), agrégé de l'Université, professeur au

Lycée d'Alger, 40, boulevard Camille-Saint-Saens, Alger (Algérie); présentée par MM. ROLLET et BYE.

M^{lles} COURTET et FERROUD, MM. BATIGNE, CLAUDET, COTTEROT, DEROIDE, DEVIN, DUVAL, GOEPFERT, GOUDET, GIÉRIN, KARCHER, METRAL, MINGAT, MOREL (Amédée), RAMAT, ROUZE, THOMAS et VELITCHKOVITCH, ingénieurs-chimistes à la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc; présentés par MM. POULENC et GRILLET.

M. MENTZER (Ch.), interne en pharmacie, lauréat des Hôpitaux de Paris, Groupe hospitalier Necker-Enfants malades, 149, rue de Sèvres, Paris; présenté par MM. FAERE et DELARY.

SOCIÉTÉ DES RÉSINES ET VERNIS ARTIFICIELS, 77, rue de Miromesnil, Paris (8^e); présentée par MM. DELARY et CHARONNAT.

M. LÉVY (Roger), ingénieur E. P. C. I., licencié ès sciences, 2, rue Georges-de-Porto-Riche, Paris (14^e); présenté par MM. JOLIOT et H. MOUREU.

M. FONG (Che Tchuen), docteur de l'Université de Paris, 20, Hse-piao-peï-Hutung, Tung-Tan-pai-loa, Pékin (Chine); présenté par MM. P. JOE et G. CHAMPETIER.

La Société a reçu le pli cacheté n° 769, déposé le 3 décembre 1938 par la SOCIÉTÉ DES RÉSINES ET VERNIS ARTIFICIELS.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

Chimie et pharmacodynamie de la lobéline et des alcaloides du lobélia par M. R. JOYEUX, docteur en pharmacie, Nancy, Imprimerie Georges Thomas, 1938.

M. Paul RUMPF fait une communication sur « *l'action du brome sur les amines aromatiques : isolement d'un perbromure paramagnétique particulièrement stable et pur.* »

Lors de la bromuration des amines aromatiques, on observe souvent des produits d'addition fugaces, vivement colorés. En opérant dans un mélange de benzène et de chloroforme, Wieland est parvenu à isoler un composé bleu-indigo qui renferme trois atomes de brome pour une molécule de trianisylamine (F. 97°). On a attribué à ce corps la structure d'un perbromure d'ammonium non saturé, d'un perbromure d'*amménium* :



Par action du brome sur un excès de trianisylamine, en solution dans l'hexane, M. Rumpf a obtenu le même produit, beaucoup plus pur (F. 113-115°). La valeur trouvée pour la susceptibilité paramagnétique moléculaire (+ 1231.10⁻⁶, à 20°, environ 2 heures après la préparation) se maintient, pendant plus de 24 heures, au voisinage de celle que l'on peut calculer, à la même température, au moyen de la formule de van Vleck, en admettant l'existence d'un électron libre par molécule (+ 1270.10⁻⁶).

Ce paramagnétisme confirme l'hypothèse d'après laquelle les perbromures d'amines aromatiques sont des sels de l'azote trico-

ordonné, comparables au perchlorate de tritolylammonium on a obtenu des cristaux de Wurster qui ont fait l'objet de communications antérieures (C. R., 21 février 1938 et Soc. de Chimie Physique, 23 mars 1938).

M. VALENSI, au nom de M^{me} MARKOWSKA et au sien, expose de *nouvelles observations sur la cinétique de la formation du benzoate d'ammonium*.

Cette communication qui fait suite à celle du 13 mai, envisage maintenant l'action de l'ammoniac gazeux sur des monocristaux en aiguilles d'acide benzoïque. Le type de diffusion qui explique la progression de la réaction est bien différent de celui qui intervient dans l'ammoniacation de l'acide benzoïque fondu et coulé en plaques planes. Dans le second cas, il s'agissait plutôt d'un écoulement presque purement hydrodynamique, de débit assez capricieux suivant les conditions de cristallisation de la masse. Dans le premier cas, les valeurs trouvées sont différentes, et cette fois bien reproductibles et comparables même pour des acides de puretés différentes.

M. AMIEL communique sur le *paramagnétisme des sels cuivriques des acides de la série grasse à chaîne linéaire*.

Bhatnagar, Balwant Singh et Abdul Ghani ont, en 1932, mesuré les susceptibilités magnétiques de l'acétate, du propionate, du butyrate, du valérianate et du caproate de cuivre. Ayant trouvé 9 à 10 magnétons de Weiss pour l'atome de cuivre, ces auteurs ont cru apporter une nouvelle preuve à l'appui de la formule proposée par Sidgwick pour ces sels. Malheureusement la susceptibilité qu'ils indiquent pour l'acétate est à peu près le double de celle donnée par Lifschitz et Rosenbohm ; j'ai constaté qu'il fallait diviser par 2 les 5 valeurs de Bhatnagar et ses collaborateurs et j'ai repris la question en étudiant les sels des acides renfermant de 1 à 12, 14, 16 et 18 atomes de carbone. Ces composés sont obtenus par action des acides sur de l'hydroxyde cuivrique de Pélitot. Les mesures magnétiques ont été faites à 20° C avec une balance Curie-Cheneveau. On trouve ainsi que le formiate se différencie nettement des autres sels, mais qu'ensuite le nombre d'atomes de carbone n'influe pas de façon systématique (précision des mesures 1 à 2 0/0). χ_{Cu} , c'est-à-dire la susceptibilité magnétique moléculaire corrigée pour le diamagnétisme du cuivre et des radicaux acides, est comprise entre 830 et 905 alors que sa valeur pour l'ion Cu^{++} est de 1700 environ. L'influence de la température sera étudiée pour atteindre de façon plus précise le moment magnétique de l'atome de cuivre : si la loi de Curie est satisfaite, ce moment est très voisin de 7 (6,93 à 7,2).

Quelques remarques sur les amalgames de nickel,
par MM. J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN, P. CHABRIER.

Il est bien connu que le nickel ne se lie pas spontanément au mercure ; mais des amalgames de nickel ont été préparés depuis

longtemps par des procédés indirects : action de l'amalgame de sodium ou de zinc sur une solution de chlorure de nickel, ou sur un cyanure double de potassium et de nickel ; action du mercure sur du nickel électrolytique ou sur le nickel de Raney.

Dans tous ces cas apparaît la présence d'hydrogène qui semble ainsi indispensable pour déclencher la réaction.

Les auteurs montrent qu'il suffit, pour permettre la combinaison du mercure et du nickel, d'ajouter au mélange de l'acide chlorhydrique dilué.

Ils décrivent les conditions de préparation et les propriétés de ces amalgames, et font ressortir le rôle catalytique spécial de l'hydrogène dans la liaison mercure-nickel.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 18 NOVEMBRE 1938.

Présidence de M. AUMÉRAS, Président.

*Recherches sur les polyiodures de potassium
à l'état solide dans les solutions hydro-alcooliques.*

MM. AUMÉRAS et RICCI se sont proposés de poursuivre les travaux de Grace sur les polyiodures de potassium à l'état solide par une méthode plus simple et plus rapide que celle adoptée par ce chercheur.

Leur procédé ne consiste évidemment pas à réaliser de façon complète la séparation des dépôts solides de leurs eaux-mères. Il est clair qu'une telle entreprise est impraticable. Comme dans la méthode de Schreinemackers employée par Grace, c'est, d'une part sur les eaux-mères et d'autre part sur les restes qui en sont extraits, que porteront leurs analyses ; mais le procédé choisi pour déduire la composition du solide pur de ces données expérimentales est différent. Il peut être exposé comme suit :

Lorsqu'on connaît la composition globale d'un reste et la composition de l'eau-mère dont ce reste a été extrait, si l'on peut connaître en outre les quantités relatives de solide pur et d'eau-mère que contient ce reste, on dispose de toutes les données nécessaires pour calculer la composition exacte du solide pur.

Dans la réalisation pratique de cette méthode, qui dispense de toute construction graphique et où chaque expérience suffit à donner un résultat, les auteurs indiquent comment il est possible de doser de très faibles quantités d'alcool avec une précision convenable par une méthode inspirée de celle de Nicloux.

Les expériences portent sur des solutions très concentrées à la

fois en iode et en iodure. Dans ces solutions les auteurs ont pu obtenir à 15° C., quatre polyiodures de potassium de degrés d'hydratation différents. Deux de ces produits n'avaient pas encore été signalés.

Enfin les auteurs interprètent leurs résultats en appliquant la méthode de Schreinemackers au cas étudié d'un système quaternaire. Ils montrent les avantages de leur propre méthode en ce qui concerne surtout la précision des valeurs trouvées.

Ce travail fera l'objet d'un mémoire publié ultérieurement dans le *Bulletin*.

Sur le phénomène d'hydrolyse double du monochloracétate de sodium, par M. AUMÉRAS et G. RIVES.

D'après Tian ce sel présenterait à la fois le phénomène d'hydrolyse de la fonction ester et l'hydrolyse saline, ce qui expliquerait un certain nombre de particularités observées dans la réaction de ce sel sur l'eau par différents auteurs.

MM. Auméras et Rives évaluent la progression de l'hydrolyse d'un tel système non pas par la méthode néphélométrique de dosage du chlore, sensible mais susceptible d'entraîner de grossières erreurs du fait de son manque de précision, mais par le dosage indirect de cet halogène à l'aide du sulfocyanure d'ammonium. De plus, dans l'intention de mettre éventuellement en évidence l'action catalytique des ions OH, ils ont déterminé électrométriquement les variations de p_H de la solution en cours d'hydrolyse lente.

Les expériences ont porté sur des solutions décimolaires de monochloracétate de sodium hydrolysées aux températures de 90 et 98° C.

Il ressort de ces mesures :

1° Une diminution de la constante de vitesse K de la réaction au fur et à mesure que l'hydrolyse se poursuit. Ce fait, signalé déjà par Drushel et Simpson, semble indiquer que la réaction ne serait pas monomoléculaire.

2° La constante K, comme le montre la mesure du p_H , diminue régulièrement avec la concentration en ions OH de la solution. La relation entre ces deux variables peut s'exprimer par une fonction linéaire, ce qui met en évidence l'action catalytique des ions OH, conformément aux vues de Tian.

3° Le coefficient thermique de la réaction diminue avec la progression de l'hydrolyse. Ces coefficients sont calculés pour différentes proportions de sel hydrolysé allant de 10 à 70 0/0. En particulier, pour une hydrolyse de 20 0/0, on retrouve la valeur $a=3,2$ donnée par Senter. On explique donc aisément la valeur anormale $a=14,3$ du coefficient de température trouvée par Matsuura, cet auteur considérant des solutions dont quelques millièmes seulement du sel sont hydrolysés.

Ces recherches confirment ce fait que l'hydrolyse du monochlo-

racétate de sodium reste une réaction du premier ordre, les irrégularités observées s'expliquant par un effet indirect de p_H .

Ce travail fera l'objet d'un mémoire qui sera publié au *Bulletin*.

Sur l'oxydation du pentane.

M. M. PRETTE a étudié la réaction homogène entre le pentane normal et l'oxygène à des températures variant de 250 à 350° C sous des pressions inférieures ou égales à un atmosphère dans des récipients cylindriques de divers diamètres d . Les résultats prouvent que la vitesse W d'oxydation satisfait toujours, durant la période initiale d'accélération, à la loi des réactions en chaînes fréquemment ramifiées :

$$(1) \quad W = A.(e^{\varphi t} - 1)$$

et que d influe sur φ selon :

$$(2) \quad \varphi = a - \frac{b}{d_2}$$

a et b sont des constantes pour chaque mélange à chaque température. Cette expression (2) impose d'admettre la participation des parois (verre pyrex) dans une autre étape des chaînes que les seules réactions d'interruption. Celles-ci sont nécessairement hétérogènes en raison de l'effet accélérateur de gaz inertes antérieurement observé.

Les expériences faites en vue de déceler une influence des parois sur la réaction initiale des chaînes, ont conduit à rejeter cette éventualité. Les parois doivent donc favoriser les processus de ramification. La théorie des réactions en chaînes appliquée au cas où la réaction initiale est homogène et où la ramification comme l'interruption sont hétérogènes, prévoit bien que φ doit varier avec d selon la relation (2).

Cette conclusion est confirmée par l'étude de la combustion dans des récipients à grande surface où d a une valeur très faible. Dans ce cas, l'oxydation se produit à température et sous des pressions bien plus élevées que dans les récipients de large diamètre. Il apparaît alors une pression et une température critiques en dessous desquelles l'oxydation n'a pratiquement pas lieu, et au-dessus desquelles la combustion atteint rapidement des vitesses très élevées. Ces résultats sont ceux prévus par les relations (1) et (2) pour valeurs faibles de d .

Les recherches montrent aussi que l'individualité chimique responsable de la ramification peut être détruite selon un processus homogène sans engendrer de ramification. Ce processus homogène implique certainement une énergie d'activation plus élevée que la ramification ; il doit donc concurrencer la ramification aux températures élevées. il en résulte un ralentissement de l'oxydation quand la température s'élève au delà d'une certaine limite, ralentissement observé antérieurement vers 300° C dans des récipients

de large diamètre. Quand d a une valeur faible, le ralentissement ne s'observe plus que vers 330°. L'augmentation de surface en favorisant la ramification contrebalance l'effet contraire de la température. Ces résultats fournissent ainsi l'explication de l'« effet anormal de la température » sur de nombreuses réactions d'oxydation des mélanges carburés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 24. — Eutectiques des systèmes céto-phénoliques et fixation parmi eux à l'aide des points distectiques des complexes oxoniens. IX. Communication de la série « Condensation des composés furaniques » ; par W. W. TSCHELINZEFF et G. KUSNEZOW.

(8.6.1938.)

En appliquant la méthode des diagrammes de fusibilité, nous avons entrepris l'étude des complexes du type oxonien formés entre les composés furaniques cristallins compliqués et les phénols biatomiques.

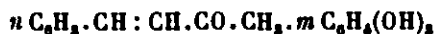
Par comparaison des points de fusion des mélanges de cétones (10 0/0 à 100 0/0) avec les phénols, nous avons obtenu une série des systèmes eutectiques dont les maxima ou les points distectiques, correspondent aux complexes :



et aux complexes :



Nous avons comparé ces complexes avec les complexes correspondants des cétones aromatiques du type :



et aux complexes :



D'après nos mesures thermochimiques sur la formation des complexes oxoniens chez les composés carbonyles à groupe CO, les cétones étudiées donnent des résultats fixes, correspondants aux systèmes : 2 mol. de cétone : 1 mol. de phénol biatomique, 1 mol. de cétone : 1 mol. de phénol et 1 mol. de cétone : 2 mol. de phénol.

Ces complexes sont intéressants pour la théorie des composés complexes, comme pour celle des systèmes purement organiques, sans partie minérale dans leur composition.

La structure de ces complexes s'explique par la présence d'oxygène tétravalent :



aux valences supérieures duquel s'adjoignent les molécules des phénols.

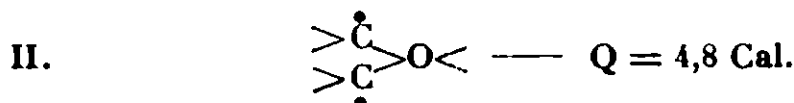
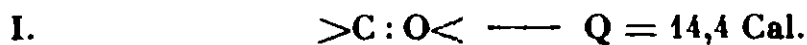
Ayant en vue l'utilisation des complexes oxygénés purement organiques pour l'éclaircissement de la structure des composés oxoniens, nous avons déterminé les courbes de fusibilité des composés condensés furfurylidéniques avec les phénols biatomiques.

Lorsque notre travail était déjà en cours, nous avons lu dans la

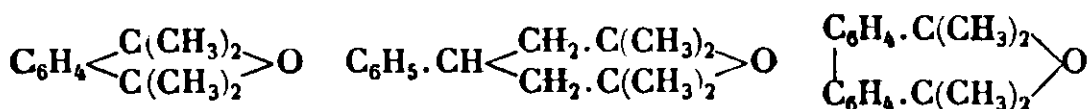
littérature la communication de G. M. Bennett et R. L. Wain (1), sur de pareils complexes à caractère oxyde-phénolique formés à partir des oxydes cycliques de la série hydrofuranique et hydro-pyrannique.

En nous basant sur nos mesures thermochimiques (2), nous savions, que les composés cétoniques où les groupes carbonylés possèdent des valences supérieures oxoniennes plus fortement prononcées que les oxydes ou les éthers. En prenant ces données comme point de départ, nous avons choisi pour nos essais des composés cétoniques, de la série des dérivés lidéniques du furan. Pour le noyau furanique lui-même, l'oxygène en présence des doubles liaisons carboniques voisines, comme nous l'avons trouvé dans nos recherches antérieures (3), ne manifeste aucune valence supérieure quelque peu notable; notre calcul était effectué exclusivement sur les groupes carbonylés des composés indiqués.

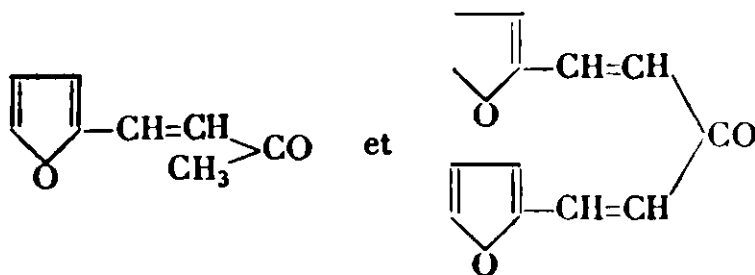
Pour la comparaison des valences supérieures chez les atomes carbonylés, éthers ou oxydes, nous pouvons signaler les effets thermiques suivants, que nous avons obtenus par action des composés étudiés sur les alcoolats organo-magnésiens individuels :



G. M. Bennett et R. L. Wain se sont servis des composés du 2^e ordre suivants :



Nous avons pris, pour nos essais, la furfurylidène-acétone et la difurfurylidène-acétone, c'est-à-dire les composés du 1^{er} ordre, avec les groupes cétoniques suivants :



Puis, parallèlement, en vue de comparaison, nous avons pris la benzylidène-acétone et la dibenzylidène-acétone :



(1) G. M. BENNETT et R. L. WAIN, *J. Chem. Soc. Lond.*, 1936, p. 1108.

(2) W. W. TSCHELINLEFF, *Bull. Fr.*, [4], 1924, 35, 741.

(3) W. W. TSCHELINLEFF, *Bull. Fr.*, [4], 1924, 35, 751.

En nous basant de même sur nos mesures thermochimiques (4), nous avons pris les plus simples phénols biatomiques. Or, G. M. Bennett et R. L. Wain ont fait des essais avec ces phénols, avec des phénols halogéno-substitués et avec des α - et β -naphthols.

La différence d'après les effets thermiques entre les divers phénols au cours de la formation des complexes avec les alcoolats organo-magnésiens individuels peut être montrée d'après les données suivantes :

A		B	
$C_6H_5.OH$	5,06 Cal.	$o\text{-Cl}_2.C_6H_4.OH$	1,41 Cal.
$o\text{-C}_6H_4(CH_3).OH$	4,66 —	$Cl_2.C_6H_4.OH$	1,13 —
$m\text{-C}_6H_4(CH_3).OH$	4,90 —	$Br_2.C_6H_4.OH$	0,59 —
$p\text{-C}_6H_4(CH_3).OH$	6,09 —	$\alpha\text{-C}_{10}H_7.OH$	0,07 —
Thymol.....	4,05 —	$\beta\text{-C}_{10}H_7.OH$	3,51 —

Avec les trichloro- et tribromo-phénols, G. M. Bennett et R. L. Wain ont obtenu des résultats négatifs, de même avec les naphthols; en ce qui concerne le phénol bromo-substitué, ces auteurs ont par hasard pris le composé, non pas o -substitué, mais p -substitué, dont les valences supérieures de l'oxygène sont plus fortes; il fournit d'après nos essais un effet de 5.81 Cal.

Sur deux phénols, à savoir : la pyrocatechine et la résorcine, nous avons pu comparer nos résultats avec ceux de G. M. Bennett et R. L. Wain, mais sur un troisième phénol-hydroquinone, nous n'avons pu faire cette comparaison, car les auteurs susdits n'avaient fait aucun essai avec ce produit.

Nous nous sommes servis de la méthode des courbes de fusibilité pour les système cétones + phénols, parce qu'elle donne la possibilité d'après les anomalies ou d'après les maxima aux points de fusion d'établir par la voie la plus exacte la formation de complexes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Tous les travaux faits par nous se partagent en deux séries : à la première nous rattachons les systèmes avec la monofurfurylidène-acétone et la monobenzylidène-acétone à la deuxième, les systèmes avec la difurfurylidène-acétone et dibenzylidène-acétone.

La monofurfurylidène-acétone utilisée fondait à 39°; la monobenzylidène-acétone de couleur jaune de citron fondait à 42°.

La difurfurylidène-acétone fraîchement recristallisée possédait une couleur jaunâtre et fondait à 58°; la dibenzylidène-acétone avait une couleur verdâtre jaune et fondait à 112°.

Les phénols répondaient à leurs points de fusion : pyrocatechine F. 105°, résorcine F. 110°, hydroquinone F. 171°.

Pour les essais on prenait 10 parties, 20 part., 30 part., etc., d'un composant et 90 part., 80 part., 70 part., etc., de l'autre; puis, dans les régions où l'on notait un accroissement de température on faisait des essais plus resserrés. Comme nous nous intéressions aux

(4) W. W. TSCHERLINZEFF, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 1924, 35, 745.

rapports les plus simples, nous nous sommes restreints aux mélanges allant seulement jusqu'à 60 0/0 de phénols.

Chaque mélange de cétone + phénol après pesée exacte était fondu au bain glycérine et de cette masse on plaçait une portion dans un capillaire, afin de déterminer les points de fusion.

On effectuait ces mesures de même au bain de glycérine.

Essais avec la monofurfurylidène-acétone.

Avec la monofurfurylidène-acétone on a obtenu les points de fusion suivants :

Pyrocatechine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	39°	32°	14°	5°	— 3°	— 4°5	80°	—

Résorcine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	39°	30°	19°	—	—	—	—	56°

Hydroquinone.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	39°	28°5	33°	31°	34°5	37°5	100°	162°

Avec la pyrocatechine on a obtenu un simple eutectique F. — 4,5°, sans aucun accroissement.

Avec la résorcine de 20 0/0 jusqu'à 60 0/0 de phénol, nous avons obtenu des résines épaisses visqueuses, qui ne cristallisent ni sous l'effet mélange glace et sel, ni sous celui de l'air liquide.

Avec l'hydroquinone nous avons obtenu des résultats plus nets pour la formation des complexes, avec un accroissement de 20-30 0/0 du phénol, jusqu'à 80-70 0/0 de la cétone, à F. 33°.

Essais avec la monobenzylidène-acétone.

Avec la monobenzylidène-acétone on a obtenu pour les mélanges avec les 3 mêmes phénols les points de fusion suivants :

Pyrocatechine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	42°	35°	45°	51°	47°	52°	57°	86°

Résorcine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	42°	29°	34°5	39°	36°	—	—	108°

Hydroquinone.

Cétone 0/0 poids.....	100	20	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	42°	71°5	78°5	81°	82°5	82°5	83°5	143°5

Avec la pyrocatechine on a obtenu un accroissement prononcé de 20 à 30 0/0 de phénol avec 80 à 70 0/0 de cétone, F. 51°.

Avec la résorcine on a obtenu un accroissement analogue de 20 à 30 0/0 de phénol, F. 39° ; dans la région de 50-60 0/0 de phénol on a obtenu des mélanges, cristallisant à peine avec des points de fusion pas tout à fait fixés.

Avec l'hydroquinone on a obtenu un accroissement continu avec un maximum très bien prononcé dans la région de 20-30 0/0 de phénol avec 80-70 0/0 de la cétone, à F. 81° environ.

En se basant sur les données citées, on peut donner, pour la première série, les diagrammes de fusibilité suivants :

Essais avec la difurfurylidène-acétone.

Les essais avec la difurfurylidène-acétone ont donné les constantes suivantes :

(Voir page suivante).

Pyrocatechine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	58°	44°5	48°	63°	67°	69°	70°5	73°

Résorcine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	58°	58°5	59°	57°	63°	55°	53°	82°

Hydroquinone.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	58°	75°	78°5	82°5	70°5	83°5	85°	156°

Avec la pyrocatechine on a obtenu un accroissement prononcé pour 50 0/0 de phénol et 50 0/0 de la cétone, F. 67-69°.

Avec la résorcine on a obtenu deux maxima : l'un, au milieu de la région de 20 0/0 de phénol et 80 0/0 de la cétone, F. 59°, l'autre, dans la région de 30 0/0 jusqu'à 40 0/0 de phénol, avec 70-60 0/0 de la cétone à F. 63°.

Avec l'hydroquinone on a obtenu un accroissement dans la région de 30 0/0 de phénol et 70 0/0 de la cétone, à F. 82°5.

Il est intéressant de noter que, juste aux points indiqués se produit le changement caractéristique de coloration des produits.

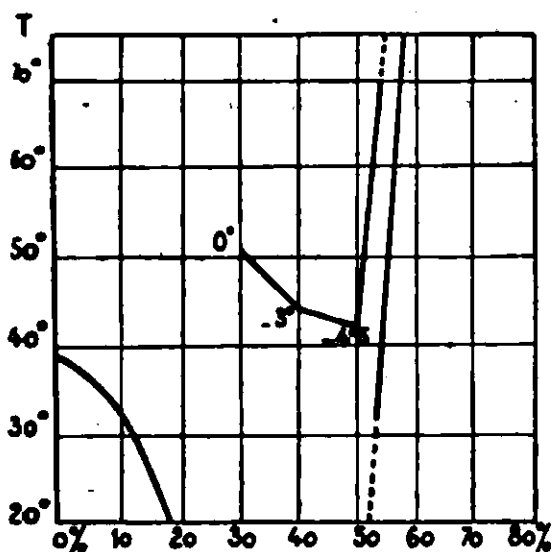


Fig. 1.

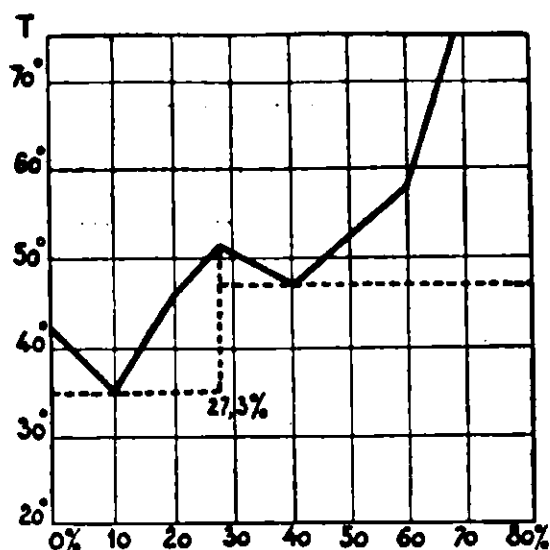


Fig. 2.

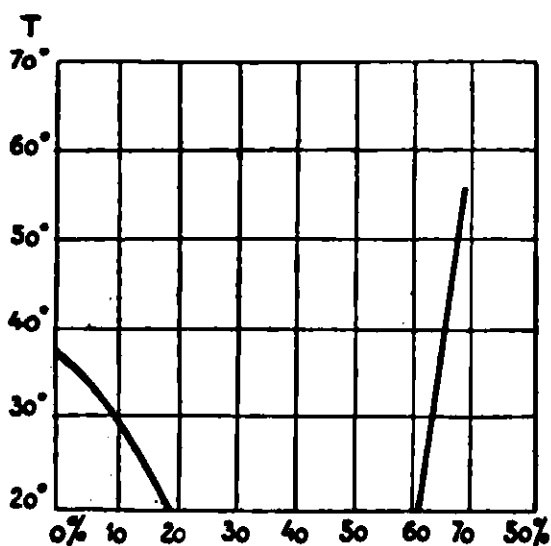


Fig. 3.

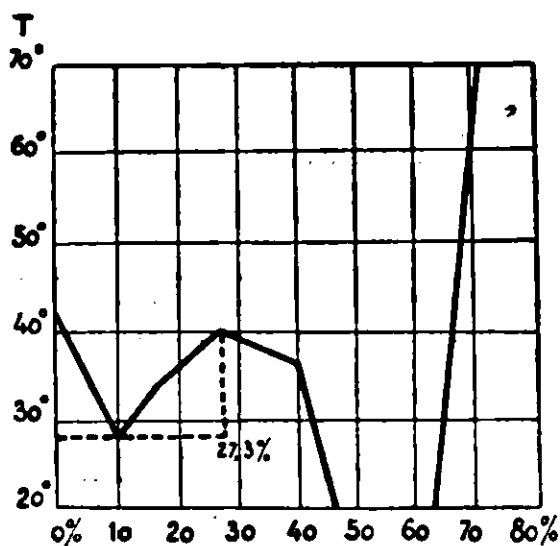


Fig. 4.

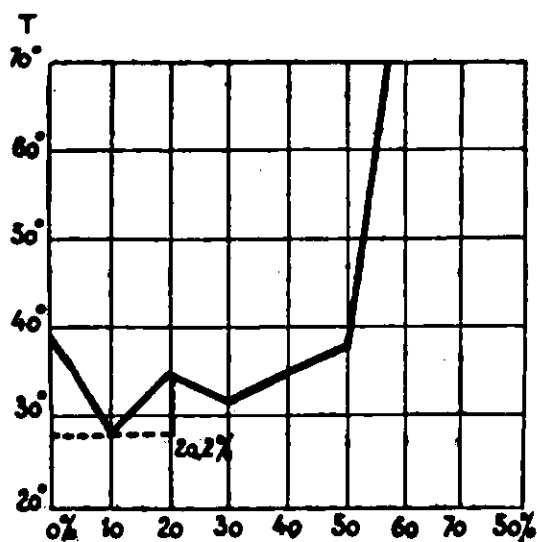


Fig. 5.

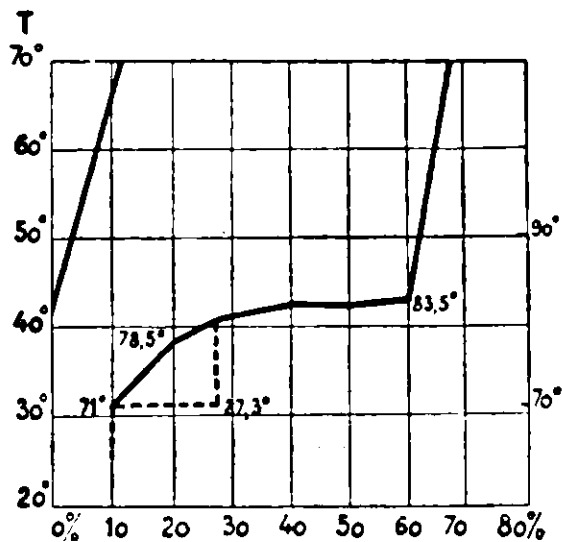


Fig. 6.

Produits formés avec la pyrocatéchine.

Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
Coloration.....	Jaune	»	»	Orange	Rouge	»	Orange	»

Produits formés avec la résorcine.

Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
Coloration.....	Jaune	»	Jaune foncée	»	Brun	»	Jaune	»

Produits formés avec l'hydroquinone.

Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
Coloration.....	Jaune	»	»	Jaune vif	»	Jaune	»	»

Essais avec la dibenzylidène-acétone.

Avec la dibenzylidène-acétone et les 3 phénols diatomiques, on a obtenu les constantes suivantes :

Pyrocatéchine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	112°	104°	85°	71°	70°	79°	68°	89°5

Résorcine.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	112°	99°	92°	95°5	97°5	89°5	86°	92°

Hydroquinone.

Cétone 0/0 poids.....	100	90	80	70	60	50	40	30
Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
F.....	112°	98°	93°5	94°5	99°	68°	96°	158°

Avec la pyrocatéchine on a obtenu un accroissement dans la région de 40-50 0/0 de phénol avec 60-50 0/0 de la cétone, à F. 79°.

Avec la résorcine on a obtenu aussi un accroissement dans la région de 40-50 0/0 de phénol avec 60-50 0/0 de la cétone, à F. 97°5.

Avec l'hydroquinone on a obtenu un accroissement dans la même région de 40-50 0/0 de phénol avec 60-50 0/0 de la cétone, à F. 99°.

La coloration des mélanges ne change pas en général essentiellement en présence de dibenzylidène-acétone et pyrocatéchine on hydroquinone; mais, avec la résorcine elle change d'une manière caractéristique, en donnant surtout des nuances aux points maxima.

Produits formés avec la résorcine.

Phénol 0/0 poids.....	0	10	20	30	40	50	60	70
Coloration.....	Jaune	»	»	»	Jaune vif	Rose	»	Jaune

En se basant sur les résultats obtenus on peut donner pour la deuxième série de systèmes, c'est-à-dire pour les systèmes de composés di-lidéniques, les diagrammes de fusibilité suivants :

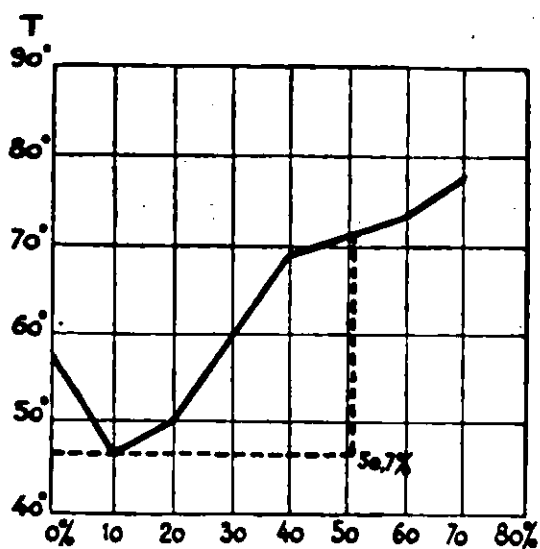


Fig. 7.

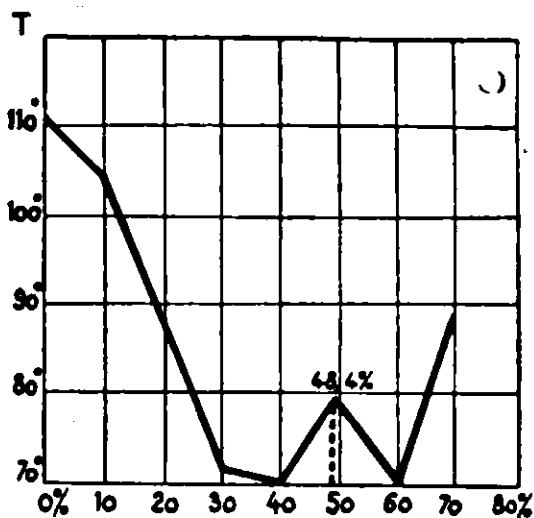


Fig. 8.

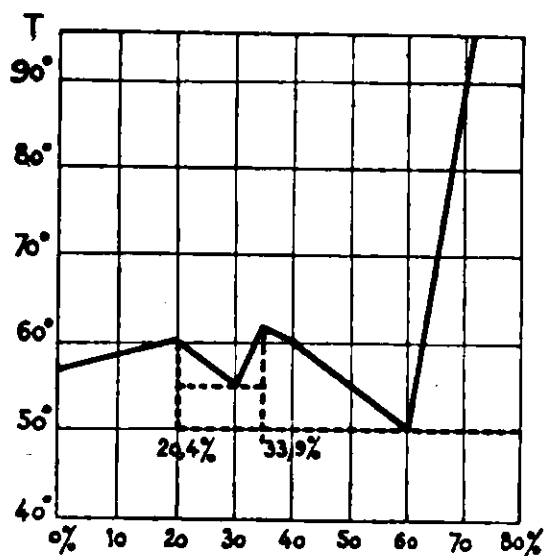


Fig. 9.

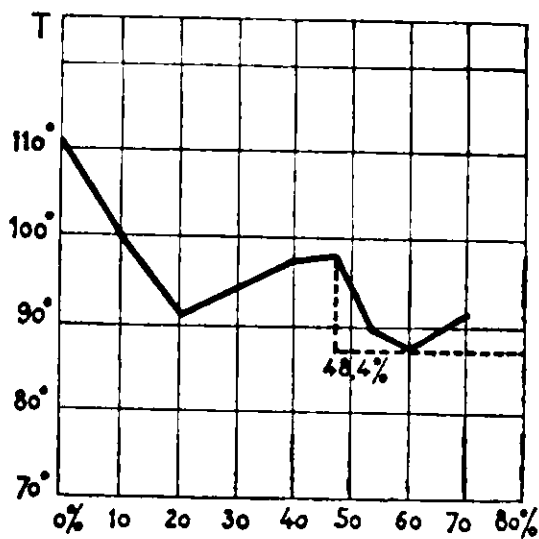


Fig. 10.

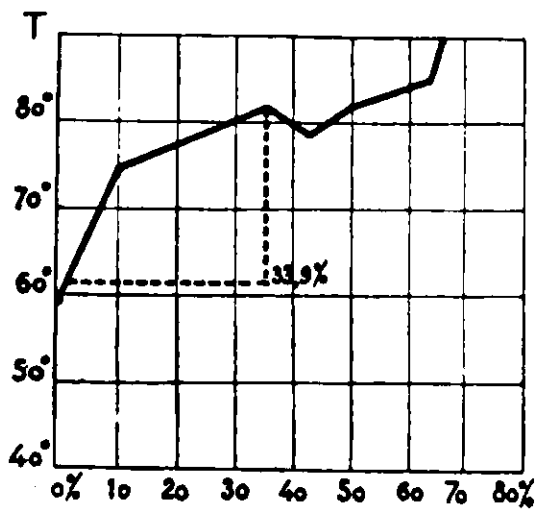


Fig. 11.

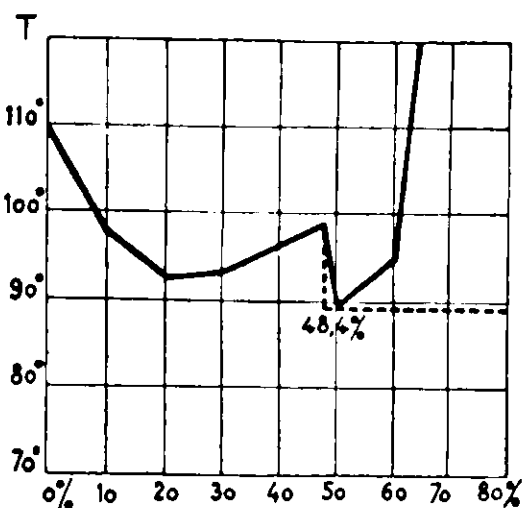
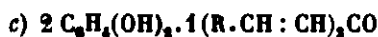
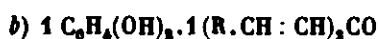
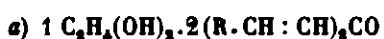


Fig. 12.

Conclusions.

Des données citées on peut conclure que les cétones — dans notre cas — la furfurylidène-acétone et la benzylidène-acétone (mono- et di-) donnent avec les phénols des complexes incontestables.

Nous présumons que nous avons établi l'existence de nouveaux complexes du type oxonien avec les composés signalés, à savoir :

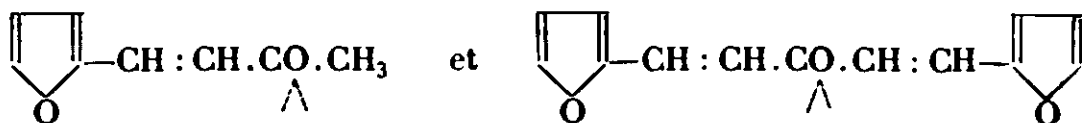
Complexes monolidéniques.**Complexes dilidéniques.**

Les complexes de la série monolidénique furent obtenus pour : la monofurfurylidène-acétone avec l'hydroquinone (phénol : 28,8 0/0) et pour la monobenzylidène-acétone avec la pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone (phénol : 27,3 0/0).

Les complexes de la série di-idénique du groupe « a » furent obtenus pour la difurfurylidène-acétone avec la résorcine (phénol : 20,4 0/0), du groupe « b » pour la difurfurylidène-acétone avec la résorcine et l'hydroquinone (phénol : 33,9 0/0) et du groupe « c » pour la difurfurylidène-acétone avec la pyrocatechine (phénol : 50,7 0/0) et pour la dibenzylidène-acétone avec la pyrocatechine, la résorcine et l'hydroquinone (phénol : 48,4 0/0).

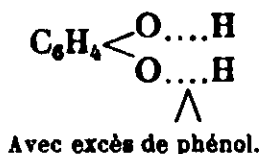
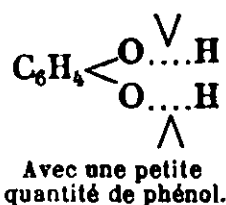
La comparaison de nos données avec celles de G. M. Bennett et R. L. Wain dénote, que ces expérimentateurs ont obtenu des complexes d'oxydes et de composés furanohydriques et pyranohydriques susdits du type « a » et « b », mais pas du type « c ». La résorcine dans leurs essais a donné des complexes du type « a », la pyrocatechine-, des complexes du type « b », mais cependant pas pour tous les oxydes. Les α - et β -naphtols ont donné des complexes particuliers : 1 naphtol : 1 oxyde et 1 naphtol : 2 oxydes.

D'après notre théorie des formes oxoniennes on peut se figurer la structure des complexes obtenus en supposant que l'oxygène du groupe carbonylé des cétones devient tétravalent :



L'atome oxygène des anneaux furaniques, comme nous l'avons montré par des mesures calorimétriques, ne révèle pas des valences supérieures fortes.

Les molécules phénoliques se fixent à ces valences supérieures, en se décomposant préalablement, ce qui se produit dans deux premiers cas, « a » et « b » d'après le type :



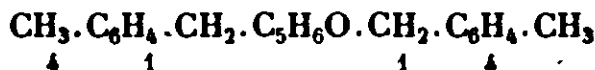
Dans le cas « c », où la formation de complexes s'accompagne de l'apparition de couleurs vives, il s'effectue, semble-t-il, une isomérisation des cétones, par suite, peut-être d'une influence de la molécule phénolique sur les molécules cétoniques des complexes « b », avec révélation supplémentaire des valences supérieures de l'oxygène des anneaux furaniques.

N° 25. — Contribution à l'étude de la atéréochimie cyclanique (10^e mémoire). α,α' -di-*p*-tolylméthylcyclopentanonea, -hexanonea et -heptanonea; par MM. R. CORNUBERT, M. ANDRÉ et R. JOLY.

(6.9.1938.)

Ce mémoire est la suite du développement expérimental du 7^e mémoire de cette série pour ce qui concerne les corps sus-visés.

A. — α,α' -di-*p*-tolylméthylcyclopentanones (M. R. Joly).



Comme il a été indiqué précédemment l'hydrogénation par des nickels formiques de la di-*p*-tolylidèncyclopentanone F. 235-236° conduit très aisément à l' α,α' -di-*p*-tolylméthylcyclopentanone F. 67-68° (1). Ce corps se présente en longues aiguilles nacrées assez peu solubles dans l'alcool.

Analyse. — ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}$) tr., H 8,2, C 86,0; th. H 8,2, C 86,3.

En particulier sous l'influence de la soude il conduit aisément au atéréoisomère. Dans ce but nous avons utilisé le mode opératoire suivant : dans 50 cm³ d'une solution alcoolique de soude N/5 on dissout 1 g. de cétone F. 67-68° et abandonne pendant 24 heures. Après élimination des deux tiers de l'alcool, on sépare le dépôt formé, abandonne encore pendant 12 heures, sépare le nouveau dépôt et précipite enfin par l'eau ce qui fournit une troisième fraction. 20 g. de cétone F. 67-68° ont ainsi donné 13,7 g. F. 75-76°, puis

(1) R. CORNUBERT et R. JOLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5^e mémoire de cette série.

(2) Pour tous détails sur le diagramme de fusion, consulter la thèse de M. R. JOLY, Nancy, 1938.

4,5 g. F. 75-76°, enfin 1,5 g. F. 60°. La recristallisation des deux premières portions dans l'alcool, a montré qu'elles constituaient le stéréoisomère à l'état de pureté [le mélange des deux corps F. 67-68° et F. 75-76° fond à 58° pour une teneur de 50 0/0 environ (2)].

Analyse du corps F. 75-76°. — Tr., H 8,1, C 86,1,

Ce passage d'un stéréoisomère à l'autre représente encore un équilibre.

Sous l'influence de la soude.

3 g. de cétone sont dissous dans 150 cm³ d'une solution alcoolique de soude N/5; on abandonne à la température ordinaire pendant 36 heures, neutralise par l'acide acétique et élimine l'alcool par distillation dans le vide. Les dépôts successifs remis à cristalliser dans l'alcool ont donné respectivement :

A partir de la cétone	F : 67-68	F : 75-76
	1,6 g. F : 75-76	1,85 g F : 75-76
	1,0 71	0,45 74-75
	0,25 58-59	0,1 58-59
		0,2 62
soit cétone F : 67-68 0/0	9	11
75-76	91	89

Sous l'influence de l'éthylate de sodium.

On dissout 3 g. de cétone dans 150 cm³ d'alcool absolu contenant 7,5 g. de sodium et abandonne pendant 3 jours à la température ordinaire; on neutralise par l'acide acétique et concentre dans le vide ce qui donne plusieurs dépôts successifs, le dernier étant obtenu par précipitation dans l'eau. La recristallisation dans l'alcool a conduit aux résultats suivants :

A partir de la cétone	F : 67-68	F : 75-76
	1,6 g. F : 75-76	1,5 g. F : 75-76
	0,7 72-73	0,8 74
	0,2 66 (3)	0,3 65 (3)
soit cétone F : 67-68 0/0	10	11
75-76	90	89

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

L'équilibre s'établit bien plus lentement sous l'influence de l'acide chlorhydrique; nous l'avons observé dans les conditions suivantes : 3 g. de cétone sont dissous dans 150 cm³ d'alcool absolu; on additionne de 12 cm³ d'acide chlorhydrique du commerce et abandonne pendant une semaine à la température ordinaire. Après le traitement habituel nous avons isolé :

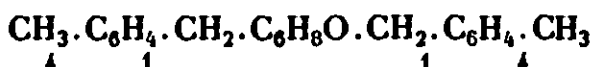
A partir de la cétone	F : 67-68	F : 75-76
	2,2 g. F : 75-76	2,1 g. F : 75-76
	0,4 58-59	0,65 g. 58
	0,2 65-66 (3)	0,05 66 (3)
soit cétone F : 67-68 0/0	15	13
75-76	85	87

(3) Corps F. 67-68° presque pur.

Sous l'influence de la chaleur.

Après un chauffage de 30 minutes au voisinage de la température d'ébullition sous 15-20 mm., les cétones (5 g.) ont été distillées et les distillats ont été traités à la manière habituelle :

A partir de la cétone	F : 67-68	F : 75-76
0,2 g.	F : 72	0,7 g. F : 75
0,3	69-70	0,2 59
0,2	58-59	3,5 66 (3)
soit cétone F : 67-68 0/0	79	79,5
75-76	21	20,5

B. — α,α' -di-*p*-tolylméthylcyclohexanones (M. M. André).

Ces corps ont été préparés par hydrogénation de la di-*p*-tolylidèncyclohexanone (4) par des nickels formiques ; l'opération s'est effectuée avec la plus grande facilité. Avec un rendement de 70 0/0 nous avons obtenu un corps F. 114° en longues aiguilles nacrées à côté de 5 0/0 d'un corps F. 85-87° plus soluble dans l'alcool, le reste étant constitué par des produits huileux.

Corps F : 114	tr H 0/0	8,54	85,83	} th. p.	H 0/0 8,49
87		8,67 et 8,71	85,84 et 85,93		C ₂₂ H ₂₆ O

Comme précédemment nous avons observé l'existence d'équilibres entre ces deux cétones.

Sous l'influence de la chaleur.

La cétone a été chauffée pendant 2 heures à 263-265° sous 17 mm., puis distillée. Nos résultats ont été les suivants :

A partir de la cétone	F : 85 (9,2 g.)	F : 114 (18 g.)
4,8 g.	F : 114	9,6 g. F : 114
3,7	85	7,6 85
0,2	huiles	0,6 huiles
soit cétone F : 85 0/0	42	44
114	55	54

Plus encore que dans le cas de l' α,α' -dibenzylcyclohexanone F. 55° cette méthode convient pour préparer l'isomère de bas point de fusion et c'est évidemment ainsi que nous l'avons obtenu pour les essais de catalyse chimique en vue de l'obtention d'équilibres.

Sous l'influence de catalyseurs chimiques.

Ethylate de sodium. — Nous avons utilisé les conditions employées pour la transposition des α,α' -dibenzylcyclohexanones : 2 g. de

(4) R. CORNUBERT et M. ANDRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5° mémoire de cette série.

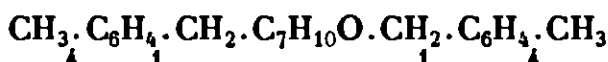
cétone sont dissous dans 30 cm³ d'alcool absolu; on additionne de 2 cm³ d'une solution de 0,3 g. de sodium dans 100 cm³ d'alcool absolu soit 0,006 g. de sodium et chauffe au reflux pendant 2 heures. Après le traitement d'usage on trouve :

A partir de la cétone	F : 85	F : 114
	1,4 g. F : 114	1,5 g. F : 114
	0,55 85	0,55 85
	0,1 huiles	0,1 huiles
soit cétone F : 85 0/0	27	25
114	67	70

Acide chlorhydrique. — En employant le mode opératoire utilisé pour les α,α' -dibenzylcyclohexanones, nous avons noté que l'isomère F. 114° subsistait inaltéré tandis que le corps F. 85° se convertissait pour 20 0/0 en l'isomère F. 114°. Nous avons alors accru la concentration en acide chlorhydrique (0,365 g. au lieu de 0,044) et opéré de la façon suivante : dans la solution de 2 g. de cétone dans 60 cm³ d'alcool ordinaire, on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique normal puis chauffe au reflux pendant 4 heures (au lieu de 2); dès la fin du chauffage on neutralise par le carbonate de sodium. On a ainsi trouvé :

A partir de la cétone	F : 85	F : 114
	1,43 g. F : 114	1,45 g. F : 114
	0,55 85	0,53 85
	0,05 huiles	0,05 huiles
soit cétone F : 85 0/0	27	26
114	71	72

C. — α,α' -di-*p*-tolylméthylcycloheptanones (M. R. Joly).



L' α,α' -dibenzylcycloheptanone étant liquide (5) nous avons dû étudier ces homologues supérieurs solides pour observer ici encore des équilibres.

Notre matière première a été constituée par la di-*p*-tolylidène-cycloheptanone obtenue par condensation d'un mélange de subérone (10 g., 1 mol.) et d'aldéhyde *p*-toluique (26,8 g., 2,5 mol.) sous l'influence de 5 g. de sodium dissous dans 125 cm³ d'alcool méthylique; on chauffe vers 65° pendant 30 minutes et abandonne pendant une nuit à la température ordinaire. Le corps formé se présente en aiguilles jaune pâle F. 131°, après cristallisation dans l'alcool (Rt : 60 0/0). Nos diverses tentatives d'amélioration du rendement portant sur l'emploi d'un méthylate plus concentré, sur l'accroissement de la quantité d'aldéhyde, sur l'augmentation de la durée du chauffage, n'ont pas donné le moindre résultat.

Analyse. — (C₂₂H₂₄O) tr., H. 7,65, C 87,1; th., H 7,6, C 87,35.

(5) R. CORNUBERT et R. JOLY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 6^e mémoire de cette série.

L'hydrogénation de ce corps F. 131° par des nickels forniques a donné une di *p*-tolylméthylcyclopentanone F. 55-56° avec un rendement de 98 0/0.

Analyse. — (C₂₂H₂₂O) tr., H 8,65, C 86,1; th., H 8,75, C 86,25.

Le stéréoisomère a été préparé par action de la soude sur cette cétone : 20 g. de cétone F. 55-56° sont dissous dans 400 cm³ d'une solution alcoolique de soude N/5. On abandonne à la température ordinaire pendant 24 heures, chasse les 2/3 de l'alcool par distillation, abandonne de nouveau pendant 12 heures et précipite finalement par l'eau. Avec un rendement de 95 0/0 on isole ainsi le stéréoisomère F. 66-67° [le mélange des deux cétones a fondu à 44° (2)].

Analyse. — H 8,7, C 86,1.

Les équilibres suivants ont été notés :

Sous l'influence de la soude.

3 g. de cétone sont dissous dans 100 cm³ de solution alcoolique de soude N/5; on abandonne pendant 36 heures et trouve ainsi :

A partir de la cétone	F : 55-56	F : 66-67
1,6 g.	F : 65	1,5 g. F : 65-66
0,6	63	0,5 65
0,1	61	0,2 63
0,6	41-42	0,4 40-41
0,35	54 (6)	0,1 51 (6)
		0,15 53 (6)
soit cétone F : 55-56 0/0	18	19
66-67	82	81

Sous l'influence de l'éthylate de sodium.

3 g. de cétone sont dissous dans une solution de 5 g. de sodium dans 100 cm³ d'alcool absolu; on abandonne pendant 3 jours à la température ordinaire puis neutralise par l'acide acétique; après recristallisation on isole les portions suivantes :

A partir de la cétone	F : 55-55	F : 66-67
1,15 g.	F : 65-66	1,6 g. F : 64
0,5	63	0,4 62
0,35	62	0,2 41
0,25	42	0,3 54 (6)
0,25	53 (6)	0,3 huiles
0,2	huiles	
soit cétone F : 55-56 0/0	20	17
66-67	80	83

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

3 g. de cétone sont ajoutés à 150 cm³ d'alcool absolu et l'on additionne de 12 cm³ d'acide chlorhydrique commercial; on abandonne ensuite pendant une semaine; on trouve :

A partir de la cétone	F : 55-56	F : 66-67
1,5 g.	F : 65	1,9 g. F : 65-66
0,4	61	0,25 63
0,1	59-60	0,15 43
0,35	42	0,5 51 (6)
0,3	53 (6)	0,1 53 (6)
0,15	54 (6)	
soit cétone F : 55-56 0/0	25	24
66-67	75	76

Sous l'influence de la chaleur.

5 g. de cétone sont chauffés dans le vide à l'ébullition naissante pendant 30 minutes puis distillés; par reprise à l'alcool on parvient aux portions suivantes :

A partir de la cétone	F : 55-56	F : 66-67
0,75 g.	F : 65-66	0,55 g. F : 65-66
0,35	59-60	0,4 61
0,2	52 (6)	0,2 40-41
1,5	53 (6)	0,4 53 (6)
1,7	54-55 (6)	1,6 54 (6)
		1,25 55 (6)
soit cétone F : 55-56	73,5	74,5
66-67	26,5	25,5

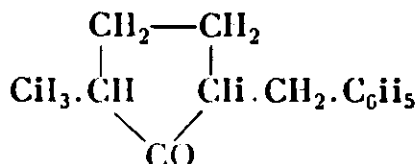
(Faculté des Sciences de Nancy,
Laboratoire de Chimie Organique.)

**N° 26. — Contribution à l'étude
de la stéréochimie cyclanique (11^e mémoire);
par MM. R. CORNUBERT, Ch. BORREL et A. MAUREL.**

(6.9.1938.)

Dans ce court mémoire nous allons décrire quelques expériences conçues dans le but, non atteint d'ailleurs par ces voies, de préparer et de distinguer des cyclanones stéréoisomères disubstituées en α et α' : α -méthyl- α' -benzylcyclopentanones, α,α' -diméthylcyclopentanones. Ce mémoire ne contient donc que des modes d'obtention de divers corps; il constitue toujours le développement expérimental du 7^e mémoire.

**I. — Essais effectués en vue de la préparation des
 α -méthyl- α' -benzylcyclopentanones (M. Ch. Borrel.)**



Nous avons indiqué précédemment comment on pouvait préparer avec un bon rendement le mélange des deux acides méthylbenzyl-

(6) Corps F. 55-56° presque pur.

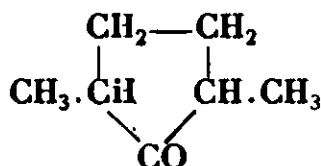
(1) R. CORNUBERT et Ch. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 319.

chaque cétone a donné la combinaison tétrahydropyronique F. 156°, 5 déjà décrite (1).

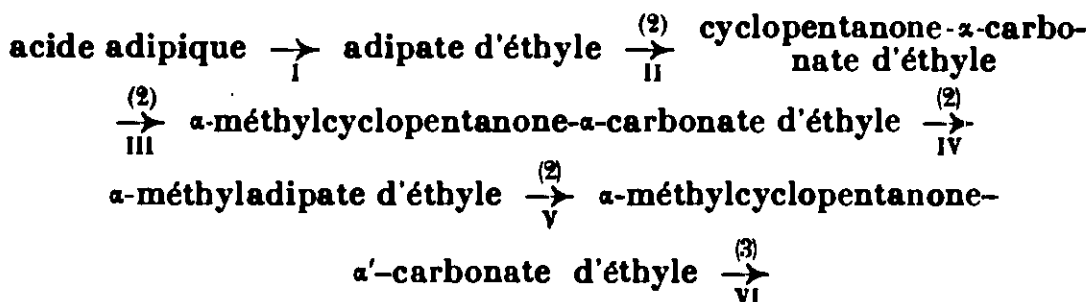
b) *Semicarbazone*. — 2 g. de chaque cétone ont été traités par 2 g. de chlorhydrate de semicarbazide et 2 g. d'acétate de sodium dissous dans le minimum d'eau en ajoutant ensuite de l'alcool jusqu'à homogénéité complète. Après 48 heures de contact à froid il y a prise en masse. Le solide essoré, est purifié dans l'alcool, solvant dans lequel il est très peu soluble à froid. Simultanément nous avons encore préparé la semicarbazone de la cétone provenant de l'hydrogénation de la benzylidène- α -méthylcyclopentanone (1). Toutes ont fondu au même point même à l'épreuve de mélange :

Semicarbazone de la cétone de l'acide F : 133-135	F : 190 (E)	E + H	F : 189
— — — — — 101-105	191 (B)	B + H	191
— — — — — d'hydrogénation	190 (H)	E + B	190
Analyse de la semicarbazone (C ₁₄ H ₁₉ ON ₂) N 0/0 tr : 17,5 th. 17,15			

II. — Essais effectués en vue de l'obtention des α, α' -diméthylcyclopentanones (M. A. Maurel.)



Nous avons essayé d'isoler ces cétones à partir des acides α, α' -diméthyladipiques en préparant ces derniers à partir de l' α -méthylcyclopentanone- α' -carbonate d'éthyle. Nous avons obtenu ce corps en utilisant les réactions suivantes :



α -méthyl- α' -méthylcyclopentanone- α' -carbonate d'éthyle.

En ce qui concerne les cinq premières opérations nous ne donnerons qu'un détail concernant l'opération II; en préparant le cyclopentanone- α -carbonate d'éthyle, nous avons tout d'abord chauffé le ballon-laboratoire au moyen d'un bain de limaille de façon à régulariser les échanges thermiques; ce mode opératoire a eu l'inconvénient de donner un dérivé sodé qui ne s'est dissous qu'avec une extrême lenteur dans l'acide chlorhydrique (3 jours au lieu de 2 heures au bain de paraffine); le rendement a d'ailleurs été moins bon qu'en utilisant le bain de paraffine.

En ce qui concerne la réaction VI nous avons noté un détail important; ayant porté à 95 0/0 le rendement de la réaction III (2)

(2) A. CORNUBERT et Ch. BORREL, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 801.

nous avons pensé à utiliser le mode opératoire correspondant pour la réalisation de cette réaction VI. Malheureusement le rendement n'a été que de 60 0/0. Nous avons alors repris l'ancien mode opératoire (3) qui nous a de nouveau donné toute satisfaction. Les détails n'en ayant pas été précisés précédemment, nous les fournirons ici : dans une solution d'éthylate de sodium préparée au moyen de 2,7 g. de sodium dans 50 cm³ d'alcool absolu, refroidie à -15°, on introduit 20 g. d' α -méthylcyclopentanone- α' -carbonate d'éthyle dissous dans 35 g. d'alcool absolu refroidi à -15°; on laisse en contact pendant 2 heures et ajoute alors 18 g. d'iodure de méthyle en 3 heures en agitant de temps en temps. Après 30 heures de contact, on précipite par l'eau, épuise au benzène, bat à la potasse à 10 0/0 refroidie à 0°, puis à l'acide sulfurique et enfin au carbonate de sodium à 10 0/0; le benzène est distillé et le résidu est fractionné. Rendement : 92 0/0. Les points d'ébullition ont légèrement varié d'une opération à l'autre, entre 100-101° et 103-105° sous 12 mm. L'analyse des portions extrêmes a donné des résultats identiques; peut-être s'agit-il de mélanges stéréoisomères.

Acide α , α' -diméthyladipique. — De cet éther diméthylé (20 g.) nous avons cherché à passer directement aux acides par saponification par la potasse alcoolique (15 g. de potasse dans 20 cm³ d'alcool absolu); le meilleur résultat a été l'obtention de 6,5 g. d'acide brut fondant à 120-135°. Nous avons alors coupé l'éther cétonique diméthylé en diméthyladipate d'éthyle et l'avons ensuite saponifié. En nous inspirant des travaux de Bouveault et Locquin (4) nous avons chauffé pendant 9 heures (5) à 140-150°, 10 g. d'éther cétonique avec 20 cm³ d'éthylate de sodium contenant 1,25 g. de métal. Le contenu du tube a été repris par 80 cm³ d'acide chlorhydrique à 15 0/0 et épuisé à l'éther; il a été obtenu finalement 8,5 g. d' α , α' -diméthyladipate d'éthyle.

Analyse. — (C₁₂H₂₂O₄) tr. H 9,60, C 62,52, th. H 9,56, C 62,60. — *Constantes* : Eb₁₆: 127°, $d_{43,5} = 0,9791$, $n_D^{13,5} = 1,4309$, R. M. tr. 60,8, th. 60,7.

Pour la saponification de cet éther nous avons encore exploité les résultats de Bouveault et Locquin (4); nous avons chauffé pendant 7 heures à 160-170°, 7,5 g. de diméthyladipate d'éthyle avec 11 g. de potasse (th. 3,7) dissous dans 25 cm³ d'alcool ordinaire. 40 g. d'éther ont ainsi donné 15 g. d'acide brut F. 125-130°; des cristallisations fractionnées dans l'eau ont fourni 0,3 g. d'acide F. 80° et 8 g. d'acide F. 143°,5 (6). Cet acide F. 143°,5 a été converti en α , α' -diméthylcyclopentanone par cyclisation à l'anhydride acétique. De cette cétone nous avons préparé la semicarbazone à froid par la méthode à l'acétate de sodium; elle a fondu à 176-177° même après mélange avec celle F. 171° précédemment isolée par l'un de nous (3) et qu'une nouvelle purification a fait fondre à 176-177°. Nous avons donc obtenu une cétone identique à celle précédemment isolée.

(Faculté des Sciences de Nancy.)

(3) A. HALLER et R. CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1621.

(4) BOUVEAULT et LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 443.

(5) Ce temps de chauffage est nécessaire; en 5 heures on ne trouve que 5,5 g. d'éther.

(6) ZELINSKY, *Ber.*, 1891, 24, 4002. — MOHR, *Ber.*, 1901, 34, 807.

N° 27. — Sur la neutralisation des hydrosols colloïdaux à réaction acide; par M. A. BOUTARIC et M^{lle} Madeleine BRETON.

(18.9.1938.)

Les auteurs ont suivi la neutralisation progressive de divers hydrosols à réaction acide (S_2As_3 , argile, résine mastic, matières humiques) par addition de soude : 1° à partir de la détermination du coefficient P_H ; 2° à partir de la mesure de la tension interfaciale entre la solution colloïdale additionnée de soude et une solution de sapamine dans le benzène suivant la technique d'analyse capillaire indiquée par R. Dubrisay. Les courbes représentant la variation de la tension interfaciale en fonction de la quantité de soude ont une allure comparable à celle que fournit la neutralisation d'un acide faible par une base forte, mais la détermination d'un coefficient d'acidité par application de la loi d'action des masses conduit à des valeurs de ce coefficient qui vont en décroissant au fur et à mesure que progresse la neutralisation.

1 Un certain nombre de solutions colloïdales et de suspensions présentent une réaction nettement acide; c'est le cas notamment d'un sol de sulfure d'arsenic, d'une solution d'argile colloïdal ou de matières humiques et d'une suspension de résine mastic. Il nous a paru intéressant de suivre la neutralisation de ces diverses solutions ou suspensions colloïdales par addition progressive de soude : 1° à partir de la détermination du coefficient P_H par une méthode électrométrique; 2° à partir de mesures de la tension interfaciale entre la solution colloïdale additionnée de soude et une solution de sapamine dans le benzène suivant une technique indiquée par R. Dubrisay (1); la solution de sapamine dans le benzène avait une concentration de 0,5 g. par litre. On déterminait la tension interfaciale par le volume de 20 gouttes de la solution colloïdale à étudier contenue dans une burette et s'écoulant dans la solution de sapamine suivant des conditions toujours exactement les mêmes (la durée d'écoulement de 20 gouttes étant de l'ordre de 9 minutes). Nous avons d'ailleurs vérifié que les résultats ainsi obtenus s'accordaient avec ceux que fournit la détermination des tensions interfaciales par une méthode d'arrachement.

La neutralisation a été suivie par dilution de la solution colloïdale à étudier avec un égal volume d'une solution de soude de concentration progressivement croissante. Dans les tableaux ci-dessous, γ désigne la moitié de la concentration de la solution de soude utilisée pour diluer la solution colloïdale, autrement dit γ représente la concentration de soude rapportée au volume total dans lequel elle intervient après dilution de la solution colloïdale. Les valeurs nulles de γ ($\gamma = 0$) sont relatives aux solutions colloïdales diluées dans un égal volume d'eau. Les divers tableaux donnent également les coefficients P_H mesurés après addition de

(1) R. DUBRISAY, *C. R.*, 1934, 156, 894.

sonde et les volumes v de 20 gouttes des mélanges ainsi réalisés s'écoulant dans la solution benzénique de sapamine (2).

Le tableau I est relatif à un sol de sulfure d'arsenic renfermant 3,6 g. de S_3As_2 par litre; le tableau II à une suspension de résine mastic obtenue par dilution dans l'eau d'une solution alcoolique de résine et renfermant 0,9 g. de résine mastic par litre; le tableau III à une suspension d'argile colloïdale à 8,98 g. par litre extraite de la terre à brique et mise aimablement à notre disposition par M. Demolon; le tableau IV à une suspension colloïdale de matières humiques à 3,25 g. par litre extraite du fumier artificiel de paille par M. Demolon.

TABLEAU I.

Sol de S_3As_2 (3,6 g. par litre)

γ	P_H	v
0	3,60	0,60
$0,5 \cdot 10^{-3} N$	4,18	1,70
1 —	5,46	2,20
2,5 —	6,48	2,90
3,3 —	7,80	3,05
4 —	10	3,15
5 —	10,50	3,05

TABLEAU II.

Suspension de résine mastic
(0,9 g. par litre)

γ	P_H	v
0	5,15	1,90
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	5,60	1,95
0,25 —	7,00	2,15
0,50 —	7,66	2,25
1 —	8,74	2,45
5 —	9,70	2,35

TABLEAU III.

Solution d'argile colloïdale
(8,98 g. par litre)

γ	P_H	v
0	3,44	0
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	4,18	0,75
0,25 —	5,20	2,45
0,50 —	6,40	2,80
1 —	7,18	3,10
2,50 —	8,80	3,15
5 —	9,60	2,95
10 —	12	1,95

TABLEAU IV.

Solution colloïdale de matières
humiques (3,25 g. par litre)

γ	P_H	v
0	3,60	0
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	5	0
0,25 —	5,4	0,50
0,5 —	6	0,75
1 —	8,20	0,95
2,5 —	9,30	1,20
5 —	10,1	0,85

Les résultats rassemblés dans les tableaux I, II, III, IV ont été représentés graphiquement sur la figure 1. Les courbes donnent pour les diverses solutions colloïdales étudiées le volume v (que l'on peut regarder comme proportionnel à la tension interfaciale entre la solution benzénique de sapamine et la solution colloïdale) en fonction de la concentration γ de la soude introduite rapportée au volume total. Dans tous les cas le volume augmente très rapidement en fonction de la concentration de la soude ajoutée, passe par un maximum et décroît ensuite lentement. Ces résultats sont

(2) Dans le cas des colloïdes humiques, l'écoulement à travers l'ouverture d'une burette étant irrégulier, la mesure des tensions interfaciales a été faite uniquement par la méthode d'arrachement. Nous avons déduit le volume qu'auraient 20 gouttes de leur solution d'après la mesure faite au tensiomètre après 15 secondes de contact en utilisant la courbe qui relie le volume de 20 gouttes à la valeur de la tension interfaciale après 15 secondes de contact pour les autres solutions colloïdales.

analogues à ceux obtenus par M. R. Dubrisay dans la neutralisation d'une solution d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique, la variation la plus lente du volume des gouttes se présente toujours dans le milieu à réaction basique.

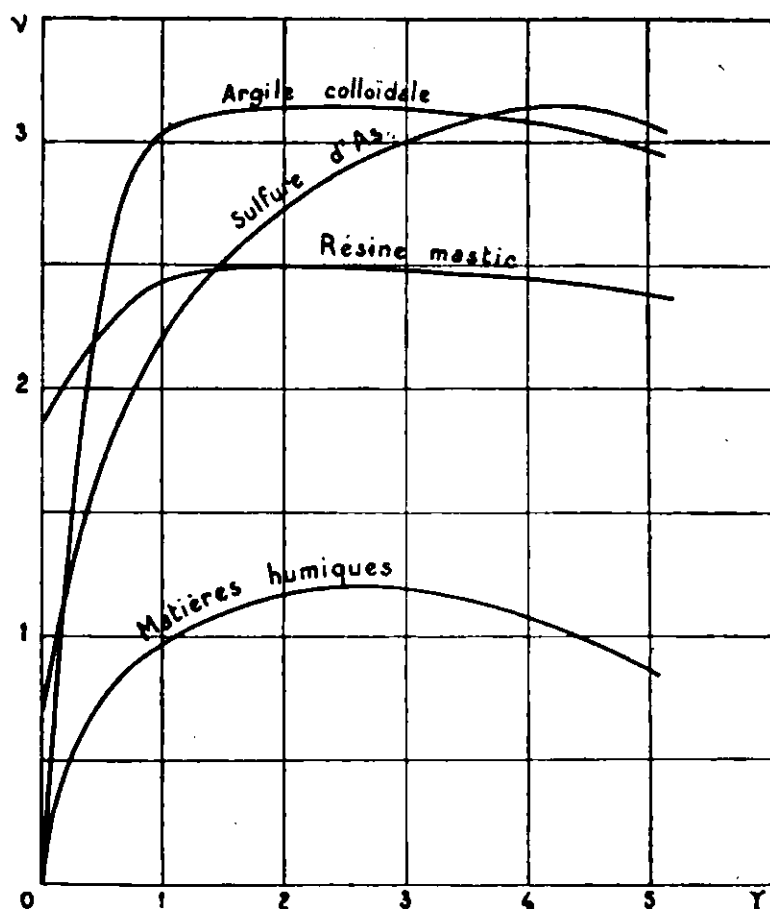


Figure 1

2 Nous avons essayé d'appliquer la loi d'action des masses à la neutralisation d'une solution colloïdale à réaction acide regardée comme une solution d'un acide faible $[AH]$. Par addition de soude, il se produit un sel ANa qui peut être regardé comme complètement dissocié alors que la dissociation de l'acide est au contraire tout à fait négligeable.

La loi d'action des masses fournit la relation

$$(1) \quad \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} = k$$

En désignant par γ la concentration de la soude introduite dans la solution dont on suit la neutralisation, on a sensiblement $[A^-] = \gamma$. En désignant par m la masse de l'acide colloïdal utilisé, par M la masse moléculaire qu'il faut attribuer aux granules de la suspension ou plutôt le quotient de cette masse moléculaire par le nombre moyen d'ions hydrogène que libère l'ionisation de chaque micelle, la concentration moléculaire de l'acide AH dans la solution sera :

$$[AH] = \frac{m}{M} - \gamma$$

L'équation (1) s'écrit ainsi :

$$(2) \quad \frac{\gamma [H^+]}{\frac{m}{M} - \gamma} = k$$

Pour simplifier l'écriture, désignons par x la concentration $[H^+]$ des ions hydrogène. L'équation (2) conduit à la relation :

$$(3) \quad [x + k]\gamma = \frac{m}{M} k$$

Donnons à γ 2 valeurs différentes γ_1 et γ_2 , on a ainsi :

$$[x_1 + k]\gamma_1 = \frac{m}{M} k$$

$$[x_2 + k]\gamma_2 = \frac{m}{M} k$$

Divisons membre à membre les deux équations précédentes, on obtient :

$$\frac{[x_1 + k]\gamma_1}{[x_2 + k]\gamma_2} = 1$$

d'où :

$$(4) \quad k = \frac{\gamma_1 x_1 - \gamma_2 x_2}{\gamma_2 - \gamma_1}$$

Si l'on applique la formule (4) à la neutralisation d'un acide faible comme l'acide acétique en utilisant les concentrations en ions hydrogène relatives à des additions croissantes de soude, on obtient effectivement pour k la constante d'acidité relative à l'acide envisagé quels que soient les couples de valeur de x et de γ utilisés pour le calcul. Il n'en est plus ainsi lorsqu'on étudie la neutralisation des acides colloïdaux : les valeurs de k obtenues vont en diminuant dans tous les cas à mesure que progresse la neutralisation. On peut se demander si une telle variation ne tiendrait pas à ce que la masse des granules en suspension va en diminuant au cours de la neutralisation, l'action de la base ayant pour effet d'attaquer les granules sur leur périphérie et d'en diminuer la grosseur moyenne.

De l'équation (3) on tire :

$$(5) \quad M = \frac{m}{\gamma \left[\frac{x}{k} + 1 \right]}$$

Lorsqu'on applique la formule (5) à la neutralisation de l'acide acétique, on obtient toujours pour M une valeur voisine de 60,

quelle que soit la valeur de la concentration en soude γ utilisée dans le calcul. Il n'en est plus ainsi dans le cas des acides colloïdaux comme le montrent les résultats rassemblés dans les tableaux VI, VII, VIII, IX où m désigne la masse de colloïde contenu dans un litre de mélange de solution colloïdale et de solution sodique, x la concentration en ions H^+ .

TABLEAU VI.

 S_3As_2 ($m = 1,80$ g.)

γ	x	k	M
$0,5 \cdot 10^{-3} N$	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$5,92 \cdot 10^{-5}$	1170
1 —	$3,47 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-6}$	526
2,5 —	$3,31 \cdot 10^{-7}$	$9,69 \cdot 10^{-7}$	500
3,3 —	$1,58 \cdot 10^{-8}$	$7,38 \cdot 10^{-8}$	375
4 —	10^{-10}	$2,42 \cdot 10^{-10}$	310
5 —	$3,16 \cdot 10^{-11}$		

TABLEAU VII.

Résine mastic ($m = 0,45$ g.)

γ	x	k	M
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	$2,51 \cdot 10^{-5}$	$1,508 \cdot 10^{-6}$	1489
0,25 —	10^{-7}	$0,96 \cdot 10^{-7}$	901
0,5 —	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$1,81 \cdot 10^{-8}$	375
1 —	$1,82 \cdot 10^{-9}$	$2,01 \cdot 10^{-9}$	250
5 —	$1,09 \cdot 10^{-10}$		

TABLEAU VIII.

Argile ($m = 4,49$ g.)

γ	x	k	M
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-5}$	12472
0,25 —	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$5,80 \cdot 10^{-6}$	7048
0,50 —	$2,51 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	2505
1 —	$6,61 \cdot 10^{-8}$	$4,14 \cdot 10^{-8}$	1419
2,50 —	$1,58 \cdot 10^{-9}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	661
5 —	$2,51 \cdot 10^{-10}$	$2,49 \cdot 10^{-10}$	400
10 —	10^{-12}		

TABLEAU IX.

Matières humiques ($m = 1,62$ g.)

γ	x	k	M
$0,1 \cdot 10^{-3} N$	10^{-5}	$2,48 \cdot 10^{-6}$	2654
0,25 —	$2,51 \cdot 10^{-6}$	$0,51 \cdot 10^{-6}$	985
0,50 —	10^{-8}	$0,87 \cdot 10^{-7}$	642
1 —	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$3,37 \cdot 10^{-8}$	404
2,50 —	$5,01 \cdot 10^{-10}$	$3,41 \cdot 10^{-10}$	452
5 —	$7,91 \cdot 10^{-11}$		

La diminution progressive des valeurs de k au fur et à mesure que se produit la neutralisation pourrait également s'interpréter par la présence d'un grand nombre de fonctions acides, d'acidités différentes au sein de chaque micelle, ce qui rapprocherait les résultats obtenus de ceux qui ont été indiqués à propos de substances protéiques, bien que de telles substances doivent être considérées comme existant en solution à l'état de molécules extrêmement complexes mais toutes identiques entre elles, et renfermant un grand nombre de groupements acides dont la neutralisation s'effectue successivement dans l'ordre décroissant des coefficients d'acidité qui leur correspondent.

Quoi qu'il en soit et sans qu'il faille attribuer une grande importance aux valeurs numériques de k et M renfermées dans les tableaux précédents, les résultats obtenus suffisent, croyons-nous, à établir que la neutralisation de micelles colloïdales à réaction acide par une base forte se produit grâce à un mécanisme tout différent de celui qui intervient dans la neutralisation d'un acide

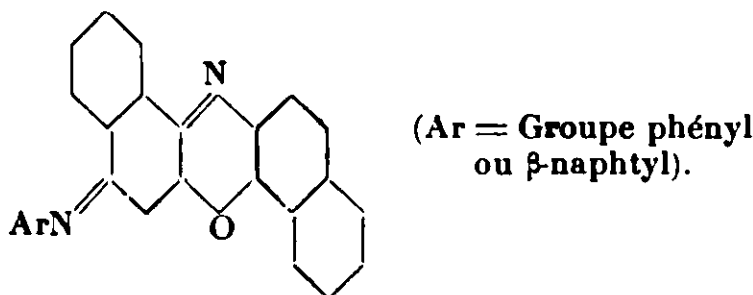
ordinaire (1). La neutralisation a en premier lieu pour effet de détruire progressivement l'état micellaire, on voit au moins d'augmenter fortement le degré de dispersion de la matière en suspension, ce qui constitue une complication importante du phénomène habituel de neutralisation.

(Faculté des Sciences de Dijon. Laboratoire de Chimie physique.)

N° 28. — Procédé colorimétrique pour la recherche de petites quantités d'acide nitrique; par M. Robert LANTZ.

(22.10.1938.)

Nous avons remarqué que les arylimino-8-dinaphtoxazine dissymétriques de formule :



dont nous avons décrit la préparation dans un travail antérieur (1), possèdent la propriété intéressante de fournir une solution dans l'acide sulfurique concentré, qui vire du violet au vert par l'action de l'acide nitrique. Le changement de coloration ainsi obtenu permet de révéler la présence de très petites quantités de cet acide. Nous avons obtenu de bons résultats en opérant de la façon suivante :

On prépare une solution de 0,2 g. de l'oxazine dans 1000 g. d'acide sulfurique pur à environ 93 0/0. On en place une grosse goutte sur une assiette, à côté d'une goutte de l'acide sulfurique dans lequel on recherche la présence d'acide nitrique. On mélange ensuite avec précaution les deux liquides par introduction lente du deuxième dans le premier.

On peut caractériser aussi la présence d'acide nitrique dans une solution aqueuse à condition, soit de mélanger celle-ci préalablement avec de l'acide sulfurique, soit de l'introduire progressivement dans un excès relativement grand de la solution sulfurique du réactif.

On obtient ainsi une réaction positive très nette avec 0,05 g.

(1) M. René Audubert a envisagé le même problème d'un point de vue très intéressant dans deux mémoires parus depuis la rédaction de notre travail : AUDUBERT ET CARPÉNI. *Journal de Chimie physique*, t. 35, 1938, p. 115. AUDUBERT. *ibid*, t. 35, 1938, p. 309.

(1) *Ann. Chim.*, 11^e S., 1894, 2, 159 et 161.

d'acide nitrique dilué pour 1000 g. de SO_4H_2 . En utilisant un réactif dix fois plus dilué, soit à 0,02 g. de matière colorante pour 1000 g. d'acide sulfurique, on peut caractériser l'acide nitrique à une concentration 10 fois plus faible, soit de 5 millièmes.

N° 29. — Recherches sur la nitration des dérivés sulfonés du naphthalène. I.; par M. Robert LANTZ.

(22.10.1938.)

On a étudié la nitration, en présence d'acide sulfurique, des acides sulfoniques que l'on peut obtenir par sulfonation du naphthalène, c'est-à-dire les acides trisulfoniques 1.3.6, 2.4.6, 1.3.5, disulfoniques 1.6, 2.7, 1.5, 2.6 et aussi les acides monosulfoniques α et β . On a évalué la quantité d'acide nitrique fixé par ces produits en soustrayant celle qui reste à la fin de la réaction de celle qui a été mise en jeu; ces deux quantités sont dosées à l'aide du nitromètre de Lunge. On a pu ainsi constater que dans un acide sulfurique contenant un peu d'eau et dans de grandes limites de conditions expérimentales, la somme des groupes nitro que l'on introduit et des groupes sulfo préexistants est égale à 4. La vitesse de nitration présente alors un maximum pour une concentration du milieu sulfurique dépendant de la nature de l'acide sulfonique mais pas très éloignée de 85 0/0 de SO_4H_2 .

En milieu sulfurique anhydre froid, cette somme est égale à 3. Dans ces dernières conditions, certains dérivés mononitrés provenant des acides naphthalènes disulfoniques 1.5 et 1.6 se transforment profondément en produits incapables de se renitrer qui réduisent intensément l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique contenant un peu d'eau. Les acides 2.6 et 2.7, dont les dérivés mononitrés ne possèdent pas cette propriété, sont capables de se dinitrer lentement en milieu sulfurique anhydre chauffé vers 60-80° alors que leurs isomères 1.5 et 1.6 en sont incapables.

Malgré sa grande importance industrielle, la nitration des acides naphthalènesulfoniques en présence d'acide sulfurique n'a pas fait l'objet de nombreux travaux scientifiques. C'est pourquoi il nous a paru utile de publier certains résultats que nous avons obtenus au cours d'une étude industrielle déjà ancienne (effectuée en 1926-27). L'objet principal de notre travail était de comparer la manière dont se comportent ces différents acides sulfoniques lorsqu'on les nitre dans des conditions variables; nous avons surtout en vue de rechercher le nombre de groupes nitro qu'ils peuvent fixer. Ce nombre peut être facilement calculé connaissant la quantité d'acide nitrique mise en jeu et celle qui reste après la nitration. Nous avons déterminé ces quantités au moyen du nitromètre de Lunge; la méthode de dosage utilisant cet appareil nous a semblé, en effet, la mieux adaptée à notre travail car elle est rapide et peut être réalisée dans le milieu sulfurique même de la nitration (1).

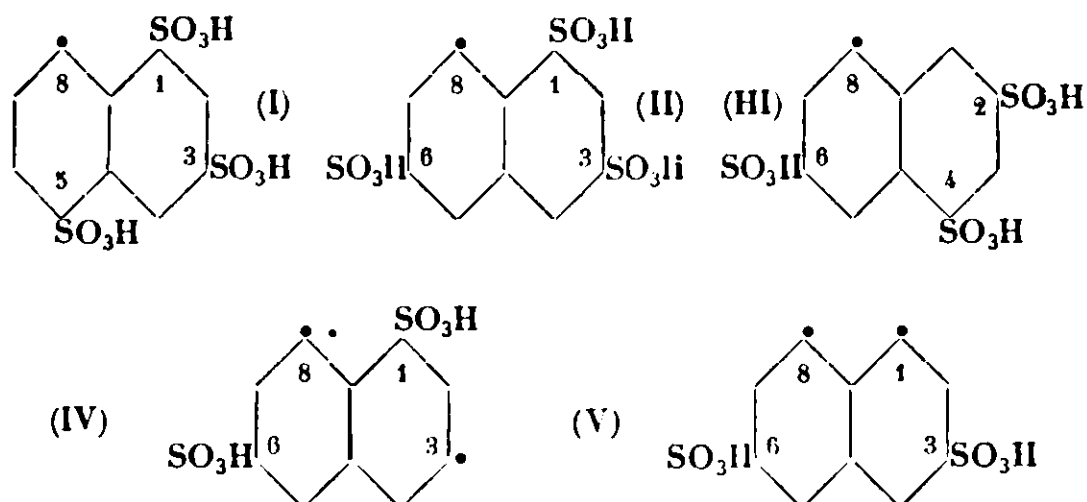
(1) Le procédé a déjà été utilisé par Martinsen (*Chem. Centr. blatt.*, 1905, 1, 438 et 1907, 2, 1496) pour l'étude cinétique de certaines nitrations.

Il y a lieu de remarquer que le dosage au nitromètre, après ultra-tion, fournit bien la quantité totale de l'acide nitrique non fixé par la molécule organique, c'est-à-dire aussi bien le NO_3H restant que celui qui a été réduit au cours de l'opération. Nous donnons dans la partie expérimentale les détails du mode opératoire que nous avons adopté.

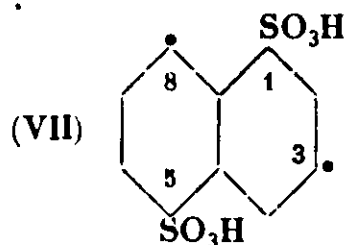
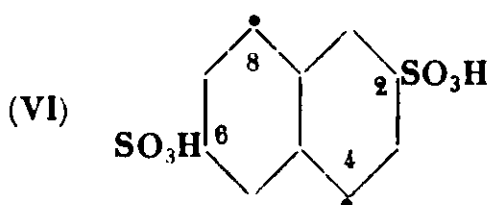
Lors de notre étude sur la monosulfonation du naphthalène (2), nous avons insisté sur l'extrême importance du titre de l'acide sulfurique dans la marche de la réaction et sur la nécessité qui en découle de maintenir ce titre à peu près constant au cours d'un essai. Nous avons alors réalisé cette condition en utilisant une quantité moléculaire d'acide sulfurique très grande par rapport à celle de l'eau formée dans la réaction. Le milieu sulfurique étant susceptible d'avoir sur le phénomène de nitration une influence aussi grande que sur celui de sulfonation, nous avons pris les mêmes précautions au cours du présent travail.

Notre étude a porté uniquement sur les acides sulfoniques du naphthalène que l'on peut obtenir par sulfonation directe, c'est-à-dire les acides monosulfoniques 1 (ou α) et 2 (ou β), les acides disulfoniques 1.6, 2.7, 1.5, 2.6, les acides trisulfoniques 1.3.5, 1.3.6 et 2.4.6, et l'acide tétrasulfonique 1.3.5.7.

On sait que la nitration des trois acides trisulfoniques précédents (I), (II), (III) conduit toujours à des dérivés mononitrés possédant leur groupe nitro en position 8 et celle des quatre acides disulfoniques, soit à des dérivés mononitrés, soit à des dérivés dinitrés. L'acide 1.6 (IV) peut ainsi fixer un groupe nitro en 3 ou en 8 ou deux groupes en 3 et 8, l'acide 3.6 (= 2.7) (V) un groupe en 8 ou deux en 1 et 8, l'acide 2.6 (VI) un groupe en 8 ou deux en 4 et 8 et l'acide 1.5 (VII) un groupe en 8 (= 4) ou 3 (= 7) ou deux en 8 et 3. Beaucoup des produits obtenus ont reçu des applications industrielles importantes, certains sont fabriqués en quantités considérables.



(2) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2094.



L'étude de la nitration des dérivés trisulfoniques du naphthalène étant moins compliquée que celle des autres acides sulfoniques, nous l'exposerons tout d'abord.

En solution dans de l'acide sulfurique de titre voisin de 90 0/0 de SO_4H_2 , les acides trisulfoniques conduisent tous, dans d'assez larges limites de conditions expérimentales, à la fixation d'un groupe nitro. Cette conclusion ressort de l'examen des tableaux I, IV, V et VIII (3^e colonne) pages 293, 294, 296 ; en particulier, on constate qu'avec 35 0/0 d'excès d'acide nitrique sur la quantité équimoléculaire, l'acide 1.3.6 peut fixer très exactement un groupe NO_2 , l'acide 1.3.5, 0,975 et qu'avec un excès de 175 0/0, l'acide 2.4.6 en fixe env. 0,99. La fixation n'augmente pas ou augmente très peu avec la durée de l'expérience et, au-dessus d'une certaine limite, avec l'excès d'acide nitrique employé (mêmes tableaux) ; cependant, avec de très grands excès et une grande durée, on peut obtenir une faible dinatration de l'acide 1.3.5, atteignant 4,5 0/0 pour 18 heures de nitration à froid avec un excès de NO_3H de 170 0/0 (tableau VIII, 3^e colonne, 3^e ligne).

Au contraire, si on diminue cet excès, la nitration peut devenir incomplète, même si on la poursuit jusqu'à disparition de l'acide nitrique libre (3). La partie non fixée de celui-ci étant alors entièrement utilisée pour des oxydations, il en résulte que pour une quantité constante du réactif mis en jeu, le nombre de groupes nitro fixés est caractéristique de l'importance relative de la réaction de nitration et de celle d'oxydation, c'est-à-dire du rapport des vitesses des deux réactions. Nous avons recherché, pour les différents acides trisulfoniques, la variation de ce nombre en fonction du titre du milieu sulfurique, en utilisant une quantité initiale constante de NO_3H pour tous les essais concernant un même produit. Les dosages au nitromètre ont été effectués aussitôt après la disparition de l'acide nitrique, que l'on a accélérée par un chauffage convenable (tableaux II, VI, VIII, 5^e colonne et courbe pages 293, 294, 296).

Fixation d'acide nitrique sur les acides naphthalénetrissulfoniques en fonction de la concentration de l'acide sulfurique du milieu ; les essais sont poursuivis jusqu'à disparition de l'acide nitrique. La quantité, mise en jeu, de ce réactif est en faible excès sur la quantité nécessaire à la mononitration : cet excès est de :

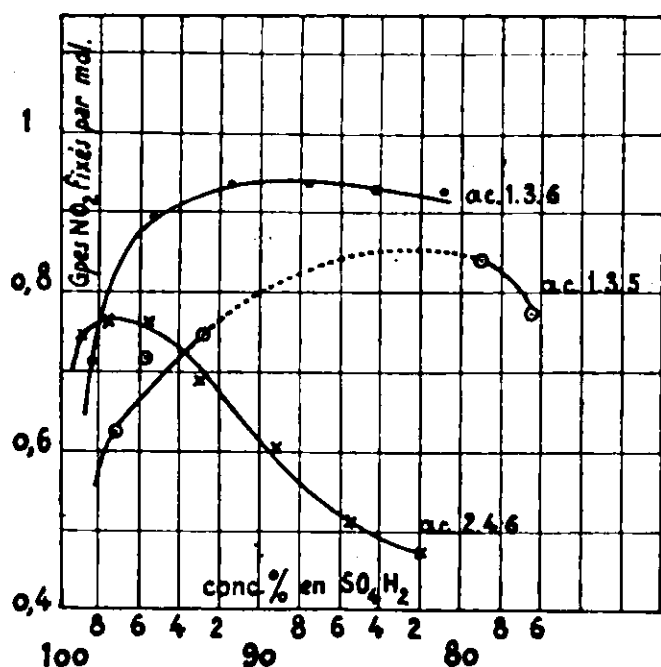
2 0/0 pour l'acide 1.3.6 ; 12 0/0 pour l'acide 2.4.6 ; 11 0/0 pour l'acide 1.3.5.

Nous avons ainsi trouvé les fixations maxima suivantes :

pour le	2.4.6	0,76	groupe NO_2	avec un excès de NO_3H	de	12 0/0
—	1.3.5	0,84	—	—	—	11 0/0
—	1.3.6	0,94	—	—	—	2 0/0

(3) La manière de reconnaître cet excès est indiquée page 279.

L'acide 1.3.6 se distingue donc de ses isomères en ce qu'il se nitre plus fortement qu'eux sous l'action d'une plus petite quantité d'acide nitrique ; sa mononitration peut même devenir complète, ainsi que nous l'avons vu, sans nécessiter l'emploi d'un grand excès de ce réactif (tableau I).



Les séries d'essais précédentes montrent en outre que, pour des concentrations du milieu sulfurique comprises entre 80 et 95 0/0, il existe un maximum dans la quantité d'acide nitrique fixé, c'est-à-dire dans le rapport de la vitesse de nitration à celle d'oxydation et également un maximum dans la vitesse de disparition de l'acide nitrique qui est la somme de ces deux dernières vitesses. Il en résulte un maximum de la vitesse de nitration pour une concentrations sulfurique située entre celles des deux maxima précédents.

On peut vérifier directement cette conclusion sur les acides 2.4.6 (tableau IV) et 1.3.5 (tableau IX, 3^e colonne), en déterminant, dans différents milieux, le nombre des groupes NO₂ qu'ils fixent, après un temps donné, avec une quantité initiale constante d'acide nitrique, suffisante pour ne pas être complètement absorbée au moment du dosage.

Dans le voisinage de son maximum, la vitesse de nitration décroît lentement avec la concentration sulfurique, mais très rapidement dans le sens inverse, à tel point que, lorsqu'on approche du titre 100 0/0, elle devient négligeable à froid, la nitration étant alors pratiquement arrêtée (tableau III, VII, IX). Il y a lieu de remarquer que, dans ces dernières conditions, on constate en réalité une petite nitration qui se produit, non pas au cours de la réaction étudiée, mais après, dans le milieu sulfurique dilué existant dans le nitromètre lorsqu'on l'agite. Nous verrons dans la partie expérimentale comment on peut reconnaître cette perturbation.

Dans un milieu sulfurique contenant un peu d'eau (autour de 10 0/0), l'acide nitrique se fixe sur tous les acides naphthalènes

disulfoniques à raison de 2 molécules par molécule, au lieu de une pour une, dans le cas des acides trisulfoniques. Cette fixation est très exacte sur le 1.6 et le 2.7, pour des durées de nitration très différentes, même si l'on ne met en jeu qu'un excès assez faible de NO_3H (tableau X) mais sur le 1.5 et le 2.6, on ne l'atteint qu'avec une quantité relativement considérable d'acide nitrique (tableau XIII). En augmentant beaucoup la durée de réaction, on peut cependant provoquer une trinitration appréciable des acides 2.6 et 1.6, mais seulement si on utilise un excès de NO_3H très important par rapport à celui nécessaire à la dinitration (tableaux XI et XIII).

On constate aussi que les vitesses de formation des dérivés dinitrés du 1.6 et du 2.7 sont maxima dans les conditions de milieu précédentes (tableau X). Il est d'ailleurs probable, d'après le XIV, qu'il en est de même de celles des dérivés correspondants des autres acides disulfoniques. Toutes ces vitesses décroissent très rapidement, comme celles de la mononitration des acides trisulfoniques, par l'augmentation du titre de l'acide pour devenir pratiquement nulles à froid dans l'acide anhydre : on ne peut plus alors fixer qu'un seul groupe nitro. Cette dernière conclusion ressort de l'examen des mesures des tableaux XII et XV, à condition de tenir compte des perturbations analogues à celles que nous avons déjà signalées, qui se produisent dans le nitromètre au moment de la mesure.

Les résultats qui précèdent montrent que tous les acides disulfoniques se comportent de façon presque identique quant à la quantité d'acide nitrique qu'ils peuvent fixer à froid, aussi bien dans un milieu sulfurique contenant de l'eau que dans un milieu sulfurique anhydre. Dans leur manière de réagir, pour des conditions expérimentales voisines, ils sont très analogues aux acides trisulfoniques, toutefois, ils fixent un groupe nitro de plus que ces derniers.

On constate aussi que l'on peut séparer l'ensemble des produits précédents c'est-à-dire les acides di et trisulfoniques en deux groupes dont le premier renferme les acides disulfoniques 1.6, 2.7 et l'acide trisulfonique 1.3.6, qui se nitrent complètement en milieu sulfurique aqueux avec un faible excès d'acide nitrique et le second les acides 2.6, 1.5, 2.4.6 et 1.3.5 qui nécessitent un grand excès de réactif pour donner le même résultat.

Le grand excès d'acide nitrique employé pour la nitration de ces derniers produits sert à oxyder la matière organique. Il est curieux de constater que malgré l'importante réaction secondaire ainsi produite, la fixation d'acide nitrique reste de 1 molécule pour les acides trisulfoniques et de 2 pour les acides disulfoniques, ce qui semble prouver que ces corps ne s'oxydent qu'après nitration complète.

La nitration en milieu sulfurique anhydre vers 60-80°, contrairement à celle effectuée à froid, se comporte de façon différente suivant la nature de l'acide disulfonique employé (tableau XVI). On constate que les acides 1.5 et 1.6 n'augmentent pas ainsi sensi-

blement leur fixation d'acide nitrique, alors qu'au contraire l'acide 2.6 se dinitre lentement et l'acide 2.7 plus rapidement. Avec ce dernier, il est possible d'obtenir une fixation à peu près complète de 2 NO_2 après un temps suffisant; il semble qu'il en serait de même avec le 2.6 mais après un temps beaucoup plus long ou à une température plus haute.

Une autre observation rapproche également les acides 1.5 et 1.6 dans leur manière de se comporter en milieu anhydre et les éloigne de leurs isomères. Si on les nitre à froid dans ces conditions, ils fournissent une coloration rouge qui disparaît lentement avec le 1.6 et plus rapidement avec le 1.5; on ne constate rien de pareil avec les acides 2.6 et 2.7.

Le phénomène précédent résulte d'une transformation des dérivés mononitrés des acides 1.5 et 1.6. On constate, en effet, que cette coloration se produit aussi lorsque, par addition d'oléum, on élève le titre du mélange provenant d'une mononitration de l'acide 1.5 ou de l'acide 1.6 faite dans un milieu sulfurique contenant un peu d'eau, ou lorsqu'on traite par l'acide sulfurique monohydraté l'acide nitro-4-naphtalènedisulfonique-1.5 préalablement isolé. Il est à remarquer que l'acide nitro-3-naphtalènedisulfonique-1.5, qui se forme avec le produit précédent dans la nitration de l'acide 1.5, de donne pas cette coloration et très probablement ne se transforme pas.

Après la transformation précédente, les dérivés mononitrés des acides 1.6 et 1.5 ont des propriétés qui diffèrent profondément de celles qu'ils avaient primitivement. Ils deviennent, en effet, incapables de se renitrer en milieu sulfurique, quel que soit le titre de celui-ci, et ils réduisent intensément l'acide nitrique en présence d'acide sulfurique, contenant de l'eau (voir page 301, tableau XVII). On sait, qu'au contraire, les dérivés mononitrés des quatre acides disulfoniques peuvent se renitrer très facilement dans ces dernières conditions. D'après ce qui précède, on comprend que, parmi ces produits, seuls ceux dérivés des acides 2.6 et 2.7, qui ne subissent pas de transformation soient capables de se renitrer en milieu anhydre. La dinitration des acides 2.6 et 2.7 peut donc s'effectuer dans les milieux sulfuriques contenant de l'eau ou n'en contenant pas, mais celle des acides 1.5 et 1.6 seulement dans les premiers.

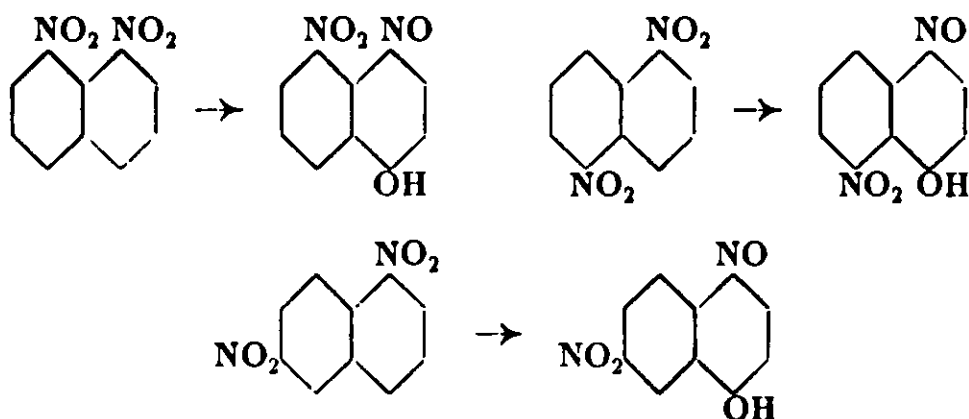
Les transformations précédentes des dérivés mononitrés des acides naphtalènesulfoniques-1.5 et 1.6 ne paraissent pas avoir été signalées jusqu'ici. Cependant, il a déjà été constaté que, par un traitement au moyen d'alcalis caustiques, l'acide dinitro-1.8-naphtalène-3.6-disulfonique se transforme en acide nitroso-1-hydroxy-4-nitro-8-naphtalènedisulfonique-3.6 et par un traitement plus poussé en acide dinitroso-1.8-dihydroxy-naphtalènedisulfonique 3.6 (4). Dans les mêmes conditions, l'acide nitro-1-naphtalènedisulfonique-3.8 donne l'acide nitroso-1-hydroxy-4-naphtalènedisulfonique-3.8. (5). Il est à remarquer que le dérivé nitré précédent

(4) Brevet allemand 113.063. — *Frdl.*, 6, p. 180.

(5) *FRIEDLANDER, Ber.*, 28, 1535.

est l'un des isomères résultant de la nitration de l'acide naphthalène-disulfonique-1.6 et probablement celui dont nous avons constaté la transformation en milieu sulfurique.

Il est très possible que les transformations des acides nitrodisulfoniques en milieu sulfurique anhydre conduisent aussi à la formation d'acides nitrosonaphtholsulfoniques. Cette hypothèse est assez vraisemblable, car il est connu que par un traitement analogue de certains dinitronaphtalènes, on obtient la transformation d'un groupe nitro, en position 1, en un groupe nitroso avec fixation simultanée d'un groupe hydroxyle en 4. Cette réaction a été découverte par Graebe (6) dans le cas des isomères 1.8, 1.5 et 1.6, dont les transformations sont exprimées par les formules suivantes :



Après avoir examiné la nitration en milieu anhydre des acides tri- et di-sulfoniques du naphthalène, il était intéressant de chercher à déterminer comment se comportaient les acides monosulfoniques nitrés dans des conditions analogues. L'étude semblait difficile parce qu'en présence d'acide sulfurique concentré, ces produits se resulfonent avec facilité. On peut tourner la difficulté en nitrant tout d'abord dans un milieu sulfurique contenant assez d'eau pour que cet inconvénient ne se produise pas. En opérant ainsi avec un peu plus d'une molécule d'acide nitrique par molécule de monosulfo, on obtient un sulfomononitro beaucoup moins sulfonable que le produit primitif, qui peut être renitré sans inconvénient en présence d'acide sulfurique anhydre. On réalise pratiquement l'opération en ajoutant après la première nitration des quantités bien déterminées d'oléum, puis d'acide nitrique. On constate qu'à froid, dans ces conditions, qui sont celles où les acides trisulfoniques ne se nitrent pas et où les acides disulfoniques se mononitrent, on fixe à très peu de chose près deux groupes nitro par molécule d'acide monosulfonique α ou β (voir page 281).

Par ailleurs, nous avons vérifié le fait déjà signalé par Fierz (7) que le seul acide tétrasulfonique résultant de la sulfonation du naphthalène, l'isomère 1.3.5.7 ou 2.4.6.8, ne se nitre à froid, ni en milieu sulfurique anhydre, ni en milieu sulfurique aqueux.

(6) *Ber.*, 32, 2876; *Lieb. Ann.*, 335, 143. — FRIEDLANDER, *Ber.*, 32, 3528.

(7) *Helv. Chim. Acta*, 1921, 4, 882.

CONCLUSIONS.

Des expériences que nous venons de décrire, il se dégage certaines règles intéressantes, concernant la nitration des acides obtenus par sulfonation du naphthalène.

On constate que dans un milieu sulfurique de titre voisin de 90 0/0 et dans de grandes limites de conditions expérimentales, les acides disulfoniques traités par un excès suffisant d'acide nitrique, fixent deux groupes nitro ; dans les mêmes conditions les acides trisulfoniques en fixent un et les tétrasulfoniques n'en fixe aucun. *La somme des groupes sulfo préexistants et des groupes nitro introduits est donc dans tous les cas égale à quatre.*

Pour un premier groupe de produits comprenant les acides trisulfoniques 1.3.6 et disulfoniques 1.6 et 2.7, il n'est pas nécessaire d'utiliser un fort excès d'acide nitrique pour obtenir le résultat précédent, mais il n'en est pas de même pour le deuxième groupe comprenant les acides trisulfoniques 2.4.6, 1.3.5 et disulfoniques 2.6 et 1.5. L'excès de réactif étant employé à des oxydations, il en résulte que pour les premiers produits, le rapport de la vitesse de nitration à celle d'oxydation est plus grand que pour les autres.

Dans les conditions précédentes de concentration sulfurique la vitesse d'introduction du dernier groupe nitro (le 2^e pour les acides disulfoniques ou le 1^{er} pour les acides trisulfoniques) est maximum. Cette vitesse diminue très fortement lorsqu'on fait croître la concentration sulfurique ; elle devient à peu près nulle, à froid, quand cette concentration atteint 100 0/0. Les acides trisulfoniques ne se nitrent alors plus et les acides disulfoniques se mononitrent mais ne se dinitrent pas. *La somme des groupes nitro introduits et des groupes sulfoniques préexistants est alors égale à 3.* Cette règle est également valable pour les acides monosulfoniques.

Si l'on effectue la nitration dans les mêmes conditions mais à une température voisine de 60° au lieu de la température ordinaire, on constate que les acides trisulfoniques 1.5 et 1.6 continuent à ne fixer qu'un groupe nitro, alors que les acides 2.6 et 2.7 en fixent davantage en donnant une dinitration qui, après quelques heures de chauffage, n'est que partielle pour le premier acide, mais peut devenir complète pour le dernier.

Les acides disulfoniques 1.5 et 1.6 ont, en outre, la propriété commune de donner des dérivés mononitrés susceptibles de se transformer profondément en milieu sulfurique anhydre avec formation transitoire d'une coloration rouge intense. Les nouveaux produits ainsi obtenus, qui sont peut-être des acides nitrosonaphtholsulfoniques, ne sont plus susceptibles de se nitrer et ils réduisent intensément l'acide nitrique dans un milieu sulfurique contenant de l'eau. Ces propriétés permettent de comprendre pourquoi les acides 2.6 et 2.7 se comportent différemment des acides 1.5 et 1.6 dans la nitration à chaud en milieu sulfurique anhydre. Leurs dérivés mononitrés, en effet, contrairement à ceux de leurs isomères, ne subissent alors aucune modification et restent susceptibles de se dinitrer.

Il y a lieu, en outre, de remarquer que, des deux dérivés mononitrés du 1.5, l'un nitré en 7, l'autre en 8, seul ce dernier subit la transformation.

Remarques. — 1° La similitude que présentent certains acides sulfoniques du naphthalène dans la manière de se nitrer en milieu sulfurique de titre voisin de 90 0/0 de SO_4H_2 , qui nous a conduit à les classer en deux groupes, est en rapport avec certaines analogies dans leur constitution. Si l'on considère, en effet, les différents produits du 1^{er} groupe on constate que l'introduction du dernier groupe nitro s'effectue respectivement sur l'acide 1.3.6 lui-même, sur l'acide 1.6 déjà mononitré en 3 ou en 8 et sur l'acide 3.6 (ou 2.7) mononitré en 8 (voir page 281, formules II, IV, V), donc toujours un dérivé trisubstitué dont les substituants se trouvent placés dans les positions 1.3.6.8. Au contraire, pour les acides sulfoniques du 2° groupe, le dernier groupe nitro est introduit sur des dérivés trisubstitués qui ne possèdent pas tous leurs groupes dans les positions précédentes.

Or, à la suite de Vesely et Jakes (8) on peut appeler les positions 1, 3, 6, 8, « positions non quinogènes », c'est-à-dire telles qu'on ne peut concevoir aucune quinone ayant ses groupes caractéristiques placés sur deux quelconques d'entre elles. Chacune de ces positions est au contraire en position « quinogènes » par rapport aux positions 2, 4, 5 et 7. Les positions « non quinogènes » ont des propriétés analogues aux positions méta du noyau benzénique, on peut les considérer comme des positions « méta généralisées », les positions quinogènes étant des positions « ortho-para généralisées ».

Les considérations précédentes suggèrent que la propriété caractérisant le premier groupe de produits, d'avoir une vitesse de réaction grande par rapport à celle des oxydations, résulte peut-être de la présence dans la molécule de leurs dérivés trisubstitués, de groupes NO_2 et SO_3H placés uniquement en position méta-généralisée. Les groupes, en effet, sont susceptibles d'exercer une action qui, d'une part, est concordante pour orienter la substitution d'un nouveau groupe nitro et pour augmenter par conséquent la vitesse de cette réaction et qui, d'autre part, conduit à la fixation de ce dernier substituant dans la 4° position méta-généralisée en donnant naissance à des produits substitués en 1.3.6.8 résistant probablement mieux que leurs isomères à l'action oxydante de l'acide nitrique.

2° La manière différente dont se comportent en milieu sulfurique anhydre les dérivés mononitrés des acides 1.6 et 1.5 d'une part, et ceux des acides 2.6 et 2.7 d'autre part, ne peut pas s'expliquer de la même façon. Il est possible que la transformation des premiers soit une propriété particulière des composés mononitrés dont un groupe de NO_2 est en position péri (1.8) par rapport à un groupe sulfonique.

3° Les conclusions de notre étude montrent que les réactions de

(8) *Bull. Soc. Chim.*, 1923, 33, 955.

nitration, de même que les autres réactions effectuées dans l'acide sulfurique s'accomplissent de façon très différente lorsque la concentration de ce solvant change. Nous examinerons dans une note ultérieure comment il est possible de comprendre ce phénomène.

4° Nous montrerons aussi plus tard que les conclusions données ci-dessus permettent d'établir des procédés de dosage pour les acides produits par la sulfonation du naphthalène.

(Laboratoire de Recherches de la Société des Matières
Colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis.)

N° 30. — Recherches sur la nitration des dérivés sulfonés du naphthalène. II; par M. Robert LANTZ.

(22.10.1938.)

On décrit les expériences quantitatives de nitration des acides naphthalène-sulfoniques obtenus par sulfonation du naphthalène, dont les résultats ont été commentés dans le mémoire précédent. On donne aussi un compte-rendu du mode de préparation de ces produits.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthodes d'analyse.

Les quantités d'acide nitrique utilisées dans les nitrations sont toujours faibles, de l'ordre de 0,09 g. Pour les mesurer il est donc commode de diluer ce réactif avec de l'acide sulfurique et de prélever des volumes connus du mélange sulfonitrique obtenu.

Comme nous l'avons dit, nous avons déterminé l'acide nitrique fixé sur la molécule organique en soustrayant celui qui reste après nitration de celui qu'on a mis en jeu. Un dosage d'acide nitrique est donc effectué sur le mélange de nitration tout entier et un autre sur une quantité d'acide sulfonitrique égale à celle utilisée dans la réaction. On utilise pour ces mesures le nitromètre de Lunge.

Le sulfonitrique est prélevé successivement pour l'essai de nitration et pour le dosage à blanc avec la même pipette qu'on laisse égoutter pendant le même temps; on est sûr ainsi d'éviter des erreurs provenant de différences dans la température des prises d'essai et dans leur vitesse d'écoulement.

Pour effectuer un dosage, on introduit dans le nitromètre le mélange contenant l'acide nitrique, puis on lave le tube qui l'a contenu et l'entonnoir du nitromètre, d'abord avec de l'acide sulfurique, généralement à 85 0/0, puis avec de l'eau; on utilise des quantités de liquides de lavage telles qu'après agitation de l'appareil, l'acide qui y est contenu ait, autant que possible, un titre d'environ 85 0/0 et un volume de 18 cm³. Dans ces conditions, le

bioxyde d'azote dissous est en quantité faible (1) et identique dans tous les essais, il n'introduit donc aucune cause d'erreur sur la mesure du NO_3H fixé, que l'on détermine par différence.

Les différents liquides sont introduits dans le nitromètre très doucement, de façon à éviter de les mélanger avant d'agiter l'appareil. De cette façon, le mélange de nitration reste nettement séparé des acides et eaux de lavage moins denses et son titre ne varie pas beaucoup pendant les manipulations préparatoires à la mesure. On empêche ainsi, autant qu'il est possible, les renitrations qui pourraient se produire dans certaines expériences par suite de la diminution de titre du mélange de nitration. Nous verrons plus loin l'utilité de ces précautions.

Nous donnons en général les résultats en molécules de NO_3H fixées par molécules d'acide sulfonique. Pour déterminer pratiquement ce rapport on divise la différence entre les volumes de NO (à 0° et 760 mm.) correspondants au dosage après nitration et au dosage à blanc sans matière organique, par le volume de NO, calculé, correspondant moléculairement à l'acide sulfonique employé.

Comme il a déjà été dit, la méthode de Lunge convient tout à fait à notre travail car elle permet de mesurer après nitration toute la partie de l'acide mis en jeu qui n'a pas été fixée par la molécule organique, c'est-à-dire aussi bien le NO_3H restant que les produits de réduction qu'il a pu donner.

Nous avons employé pour nos essais, non pas les acides sulfoniques difficiles à préparer et à manipuler, mais leurs sels de sodium. On a dosé ceux-ci par oxydation chromique en suivant les indications d'un travail antérieur (2).

Leur teneur en humidité a été déterminée en les séchant dans le vide entre 120 et 200°.

Dans un certain nombre d'essais nous avons eu besoin de reconnaître l'acide nitrique en présence de ses produits de réduction; nous avons utilisé pour cela la coloration verte qu'il donne avec une solution diluée de phénylimino- ou de naphtylimino-dinaphtoxazine (3), dans l'acide sulfurique qui est de couleur violette.

La présence de sulfate de nitrosyle provenant de la réduction de l'acide nitrique se reconnaît au moyen de la diphenylamine.

Préparation des naphtalènesulfonates utilisés.

NAPHTALÈNE-DISULFONATE-1.6 DE SODIUM.

On introduit à froid 460 g. de β -naphthalènesulfonate de sodium technique, recristallisé et séché, dans 1760 g. d'acide sulfurique 100 0/0 et on agite pendant 2 jours à la température ambiante. On chauffe et transforme les sels de calcium en sels de sodium par le

(1) LUNGE-BERL. Technische Untersuchungsmethoden, 7^e édition, 1921, p. 192.

(2) *Chimie et Industrie*, 1932, 27, 775.

(3) Page 279 de ce *Bulletin*.

carbonate de sodium puis on évapore à sec la solution filtrée obtenue. On transforme 175 g. du résidu en sulfochlorure en les traitant au bain-marie bouillant, par 250 g. de pentachlorure de phosphore et le même poids d'oxychlorure de phosphore. La réaction est terminée lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique ; elle dure une quinzaine d'heures. On distille l'oxychlorure de phosphore sous pression réduite et on verse le résidu sur de la glace ; après l'avoir filtré, lavé et séché dans le vide en présence de potasse, on le fait recristalliser 2 fois par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation par l'éther. Le disulfochlorure obtenu est hydrolysé par ébullition avec 10 fois son poids d'eau jusqu'à solubilité totale. On évapore et on sèche dans le vide en présence de potasse, pour éliminer l'acide chlorhydrique. On neutralise ensuite exactement avec de la soude caustique, on évapore et on sèche à 150°.

NAPHTALÈNEDISULFONATE-2.7 DE SODIUM.

Nous avons utilisé le sel de calcium technique que nous avons transformé en sel de sodium, fait recristalliser 7 fois dans l'eau puis sécher à 200°.

NAPHTALÈNEDISULFONATE-2.6 DE SODIUM.

Nous sommes partis de 1 kg. de sel de calcium technique que nous avons empâté avec 1 litre d'eau. Après avoir fait bouillir le mélange, nous l'avons filtré, essoré et pressé hydrauliquement. On obtient ainsi un précipité de 320 g. qui après avoir subi deux fois encore le même traitement fournit finalement 275 g. de produit pressé, que l'on transforme en sel de sodium par une longue ébullition avec du carbonate de sodium. Après filtration, on concentre les eaux-mères et on les laisse cristalliser ; on filtre et on presse hydrauliquement. On fait ensuite recristalliser le produit obtenu 4 fois de la même façon et finalement on le sèche à 180° pendant 12 heures. On obtient 30 g. de sel de sodium sec.

NAPHTALÈNEDISULFONATE-1.5 DE SODIUM.

On transforme le sel de sodium technique en sel de baryum par le chlorure de baryum. Après avoir lavé le produit obtenu, on le retransforme en sel de sodium au moyen de carbonate de sodium, puis on le fait cristalliser 4 fois dans très peu d'eau en essorant et en pressant hydrauliquement chaque fois.

NAPHTALÈNETRISULFONATE-1.3.6 DE SODIUM.

140 g. d'un naphthalènedisulfonate-2.7 de sodium sec, préparé comme plus haut et recristallisé 4 fois, sont introduits peu à peu dans 400 g. d'acide sulfurique 100 0/0. On chauffe à 100° et on ajoute lentement 225 g. d'oléum à 60 0/0. On verse ensuite la masse

refroidie sur 2 kg. de glace. On chauffe et on transforme en sel de sodium; puis on concentre et on laisse cristalliser. On effectue encore deux nouvelles cristallisations sur le produit obtenu.

NAPHTALÈNETRISULFONATES DE SODIUM 2.4.6 (= 1.3.7) et 1.3.5.

Ils sont préparés exactement comme leur isomère 1.3.6, mais en sulfonylant l'acide disulfonique-2.6 pour obtenir le trisulfo-2.4.6, et l'acide 1.5 pour obtenir le 1.3.5. Cependant dans le dernier cas, pour sulfonyler, on a chauffé à 60° seulement et pour précipiter le trisulfonate de sodium de sa solution concentrée, on a ajouté de l'alcool à chaud.

PRÉPARATION DU NAPHTALÈNETÉTRASULFONATE-2.4.6.8 DE SODIUM.

On dissout, dans 400 g. d'acide sulfurique monohydraté, 110 g. de disulfonate-2.6 de sodium, purifié comme il a été dit plus haut, mais non recristallisé, puis on ajoute 225 g. d'oléum à 59 0/0 de SO_3 libre et on chauffe à 180° pendant 8 heures. On verse sur 2 kg. de glace puis on chauffe, on filtre, on transforme le sel de chaux en sel de sodium par le carbonate de sodium, on concentre et on laisse cristalliser. Après une nouvelle cristallisation dans l'eau, on sèche à 180°. On obtient ainsi un produit très hygroscopique contenant 0,26 0/0 d'eau. Par dosage chromique, après dessiccation complète, il titre 24,09 0/0 (évalué en naphthalène) au lieu de 23,88, chiffre théorique.

Les acides monosulfoniques que nous avons employés sont ceux qui ont déjà été utilisés dans un travail antérieur (4).

Résultats des expériences.

Nous avons effectué les nitrations avec des mélanges sulfoniques ayant les compositions suivantes :

Mélange A. — 19,6 g. acide nitrique pur à 50 0/0 et acide sulfurique pur à 94 0/0 pour obtenir 500 cm^3 .

Mélange B. — 10 g. acide nitrique pur à 50 0/0 et oléum pur contenant 35 0/0 de SO_3 libre pour compléter à 500 cm^3 .

Mélange C. — 19,6 g. acide nitrique pur à 50 0/0, 600 cm^3 oléum pur à 35 0/0 de SO_3 libre et acide sulfurique pur à 93 0/0 pour compléter à 1000 cm^3 .

Les oléums utilisés ont été obtenus en mélangeant de l'acide sulfurique concentré pur avec de l'anhydride sulfurique solide préparé lui-même en distillant de l'oléum technique à 60 0/0 de SO_3 libre.

Dans les tableaux qui suivent, nous avons quelquefois désigné les oléums par la quantité d'acide sulfurique qu'ils donnent quand on en dilue 100 g. avec de l'eau. On obtient naturellement ainsi des titres plus élevés que 100 0/0.

Les essais concernant les acides trisulfoniques 1.3.6 et 2.4.6 sont

(4) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1916.

décrits avec tous les détails expérimentaux. Nous avons simplifié l'exposition des autres essais en ne notant que leurs conditions expérimentales et leurs résultats.

NITRATION DE L'ACIDE NAPHTALÈNETRISULFONIQUE-1.3.6.

Nitration dans l'acide sulfurique contenant de l'eau.

TABLEAU I.

On ajoute d'abord des quantités variables d'eau à 5 cm³ du mélange sulfonitrique A, puis en agitant environ 0,507 g. de naphthalène trisulfonate (à 99 0/0 contenant 1 0/0 d'eau) exactement pesé. La dissolution est lente dans les troisième et quatrième essais mais elle est complète au moment du dosage. Le dosage à blanc commun à tous les essais libère 31,4 cm³ de NO à 0° et 760 mm. On utilise donc 1,35 molécule NO₃H par molécule d'acide sulfonique. il reste de l'acide nitrique libre au moment du dosage.

Durée de la nitration	Eau ajoutée en cm ³	Titre du milieu (calculé) en SO ₃ H ₂ 0/0	Poids sub- stance	Volume NO lu (corrigé)	Vol. NO corresp ^t au NO ₃ H fixé		Groupe NO ₃ fixé par molécule
					calculé pour une mol. p. mol.	trouvé	
5 heures	0	93	0,5076	9,33	25,81	25,14	0,974
—	0,4	89	0,5055	9,33	25,74	25,14	0,977
—	0,8	85,5	0,5081	8,72	25,89	25,75	0,995
—	1,2	82	0,5077	8,79	25,84	25,68	0,944
24 heures	0	93	0,5113	9,13	25,99	25,31	0,975
—	0,4	89	0,5063	8,74	25,71	25,73	1,000
—	0,8	85,5	0,5106	8,65	25,91	25,82	0,995
—	1,2	82,2	0,5098	8,65	25,92	25,82	0,996

TABLEAU II.

On utilise 1,02 molécule NO₃H par molécule de trisulfonate. Celui-ci titre 97,8 0/0 par dosage chromique. On le dissout à froid dans 2,2 cm³ d'acide sulfurique fumant à 102,9 0/0 de SO₃H₂. On ajoute ensuite en refroidissant des quantités variables d'oléum pur à 35 0/0 de SO₃ ou d'eau, puis 5 cm³ du mélange sulfonitrique A et on chauffe à 60° jusqu'à disparition du NO₃H libre. On reconnaît cette disparition comme il a été dit page 279.

Oléum à 35 0/0 de SO ₃ ou eau en cm ³	Titre du milieu (calculé) en SO ₃ H ₂ 0/0	Poids sub- stance g.	Volume NO lu (corrigé) cm ³	Volume NO cor- resp ^t molecu- lairement à la substance (calculé) cm ³	Volume NO corresp ^t au NO ₃ H fixé cm ³	Groupes NO ₃ fixés par molec.	Durée appr. de disparit. du NO ₃ H
2 ol.	98,5	0,6538	10,19	33,05	23,45	0,71	70 min.
0,0 eau	95,5	0,6536	4,34	32,85	29,30	0,803	40 —
0,6 —	91,5	0,6547	2,74	32,90	30,90	0,94	40 —
1,2 —	87,6	0,6534	2,74	33	30,90	0,936	40 —
1,8 —	84,3	0,6534	3,21	32,95	30,43	0,924	40 —
2,4 —	81	0,6548	4,12	32,90	30,43	0,925	170 —

Nitration dans l'acide sulfurique anhydre.

Les conditions opératoires sont indiquées dans le tableau III. On constate que tant que le milieu reste anhydre il ne se produit aucune coloration jaune révélatrice de la présence d'un dérivé nitré ; au contraire, il s'en forme une lorsque le mélange de nitration se dilue au moment de l'agitation du nitromètre. L'examen du tableau III montre qu'il y a toujours fixation d'une faible quantité de NO_3H . Il est très probable que cette fixation a lieu pendant le court instant de l'agitation du nitromètre car la teneur en SO_4H_2 du milieu permet alors une réaction de nitration rapide. L'augmentation du taux de nitration avec l'excès de NO_3H confirme les conclusions précédentes. Il serait sans doute possible de vérifier celles-ci d'une façon complète en recherchant si la nitration est complètement supprimée en ajoutant un produit réducteur destiné à détruire l'excès de NO_3H , avant d'introduire le mélange dans le nitromètre.

TABLEAU III.

Le trisulfonate à 99 0/0 est dissous dans un mélange de quantités variables d'acide sulfurique à 93,8 0/0 et à 87,6 0/0 dans lequel on ajoute ensuite des quantités variables d'oléum à 35 0/0 de SO_3 et de mélange sulfonitrique C. Le volume est alors sensiblement identique, d'une part, dans les trois premiers essais, et d'autre part, dans les 4^e et 5^e. Le lavage des appareils est effectué avec 1 cm^3 d'acide sulfurique à 85 0/0 et 5,4 cm^3 d'eau.

Durée de la nitration : 1 heure environ.

Poids	Mél. sulfo- nitrique en cm^3	Acides de dissolution en cm^3			Titre calc. du mélange	Dosage à blanc cm^3	Vol. lu cm^3	Diff: vol. NO cor- resp ^{te} au NO_3H fixé	Group. NO_2 fixés par mol.
		87,6 0/0	93,8 0/0	oléum 35 0/0					
1 0,8439	0,4	2,2	1	9,3	15 0/0 SO_3 libre	1,48	0,37	1,11	0,027
2 0,8435	1	2,2	1	8,7	13,5 —	3,41	2,04	1,37	0,033
3 0,8031	2	2,2	0,9	7,6	11 —	7,76	4,69	3,07	0,074
4 0,7270	1	0	5,8	5,4	2 —	3,31	2,28	1,03	0,028
5 0,7316	2	0	5,4	5,8	99 0/0 SO_4H_2	7,26	4,94	2,32	0,061

NITRATION DE L'ACIDE NAPHTALÈNETRISULFONIQUE-2.4.6.

Le produit utilisé dans tous les essais titre 97 0/0 en sel trisodique anhydre, contient 3,2 0/0 d'eau et donne par calcination avec de l'acide sulfurique 47,1 0/0 de SO_4Na_2 (théorie, 47,6).

Nitration dans de l'acide sulfurique contenant de l'eau.

TABLEAU IV.

Nitration de 7 heures à froid, en effectuant la dissolution du produit comme dans le tableau II.

Dosage à blanc corrigé : 34,02 cm³ correspondant à une quantité de NO₃H égale à environ 2,75 mol. par mol. d'acide sulfonique.

Oléum à 35 0/0 SO ₃ ou eau en cm ³	Titre du milieu (calculé 0/0)	Poids sub- stance g.	Volume lu (corrigé)	Volume NO (en cm ³) correspond. moléculairem ^t à la subs.	Volume NO en cm ³ corresp ^t au NO ₃ H fixé	Groupes NO ₂ fixés par molécule
2 ol	98,5	0,2504	24,00	12,47	9,06	0,727
0 eau	95,5	0,2503	22,55	12,47	11,47	0,920
0,4 —	92,9	0,2521	21,82	12,57	12,20	0,970
0,8 —	90,2	0,2524	21,77	12,57	12,25	0,974
1,2 —	87,6	0,2529	22,29	12,59	11,73	0,932

Il reste de l'acide nitrique dans tous les essais au moment du dosage.

TABLEAU V.

Mêmes conditions, 0,7 cm³ eau, durées et poids de trisulfo variables. Le titre calculé du milieu sulfurique pendant la nitration est d'environ 91 0/0 de SO₄H₂. Température 15-20°.

Durée de la nitration	Poids g.	Vol. NO correspond ^t moléculairem ^t cm ³	Vol. du dosage à blanc (corr.) cm ³	Mol. NO ₃ H mises en jeu par molécule	Volume lu (corr.) cm ³	Volume NO corresp. au NO ₃ H fixé cm ³	Groupes NO ₂ fixés par molécule
4 h.	0,2516	12,53	33,73	2,7	21,54	12,10	0,973
20 h.	0,2519	12,56	34,03	2,7	21,34	12,39	0,986
4 h. 30	0,1337	7,68	33,73	4,4	26,17	7,56	0,987

TABLEAU VI.

Le dosage est effectué après disparition du NO₃II, dans certains cas après chauffage à 50°. Volume NO du dosage à blanc : 33,52 cm³. Le produit est mélangé à 5 cm³ du mélange sulfonitrique A et aux quantités indiquées d'eau ou d'oléum à 35 0/0. L'excès d'acide nitrique mis en jeu est d'environ 1,2 0/0 sur la quantité équimoléculaire.

Oléum ou eau	Titre du milieu (Calc.)	Poids de trisulfo g.	Vol. corresp ^t mole- cul ^t cm ³	Durée de la disparition du NO ₃ H		Vol. lu (corr.) cm ³	Vol. NO corresp ^t au NO ₃ H fixé cm ³	Groupes NO ₂ fixés par molec.
3 cm ³ oléum	98,9	0,5988	29,85	45 m. à 20°	+ 90 m. à 50°	11,25	22,27	0,745
2 — —	97,3	0,5995	29,90	45 —	+ 55 —	11,00	22,52	0,752
1 — —	95,7	0,5984	29,85	45 —	+ 10 —	10,66	22,86	0,765
0 — eau	93	0,5968	29,75	45 —	—	13,75	20,47	0,680
0,4 — —	89	0,5987	29,85	20 —	—	15,40	18,12	0,607
0,8 — —	85,5	0,5995	29,90	45 —	—	18,32	15,20	0,508
1,2 — —	82	0,5981	29,85	45 —	+ 10 —	19,13	14,39	0,482
2,0 — —	75	0,6002	29,85	45 —	+ 200 —	—	—	—

Nitration dans l'acide sulfurique exempt d'eau.

TABLEAU VII.

Les essais sont effectués de façon analogue à ceux du tableau III, mais sur l'acide 2.4.6.

Poids g.	Mélange sulfoni- trique cm ³	Acide sulfurique de dissolution en cm ³		Titre calc. du milieu en 0/0 SO ₃ libre	Dosage à blanc cm ₃	NO Mesuré cm ³	Diffé- rence	Groupes NO ₂ fixés par mol.
		Ac. 93,8 0/0	Oléum 35 0/0					
0,7960	0,85	5,8	5,4	14	1,48	0,78	0,70	0,017
0,8044	1	5,8	5,4	13,5	3,41	2,52	0,88	0,0215
0,7975	2	5,4	4,8	11	7,70	5,65	2,11	0,052

Les faibles fixations trouvées sont dues très probablement à une nitration au moment de l'agitation du nitromètre comme dans les mêmes conditions pour l'acide 1.3.6.

NITRATION DE L'ACIDE NAPHTALÈNETRISULFONIQUE-1.3.5.

Nous avons opéré comme avec les acides précédents en utilisant un trisulfonate titrant 98,5 0/0 par dosage chromique et contenant 0.3 0/0 d'eau.

Nitration en milieu sulfurique hydraté.

TABLEAU VIII.

Les essais ont tous été effectués avec les mêmes quantités (5 cm³) de mélange sulfonitrique C mais sur des quantités différentes de trisulfonate. A quantité égale de matière, les quantités de NO₃H utilisées sont donc variables. On introduit en outre des quantités variables d'oléum à 35 0/0 de SO₃ libre pour étudier l'influence du titre du mélange de nitration. Les essais de la 3^e colonne, effectués sur environ 0,25 g. de substance, ont duré 18 heures, ceux de la 4^e colonne, sur 0.5 g. environ ont duré le même temps. Dans tous, il y avait un excès de NO₃H libre au moment du dosage sauf dans le 3^e de la 4^e colonne. Les essais de la 5^e colonne effectués sur 0.6 g. environ ont été arrêtés au moment de la disparition du NO₃H libre, après les avoir chauffés, pour accélérer la réaction, comme il est indiqué dans la dernière colonne.

Oléum ou eau en cm ³	Titre calculé en 0/0 SO ₃ H ₂	Molécules NO ₃ H par mol. acide trisulfonique mises en jeu			Durée de disparition du NO ₃ H des essais de la 5 ^{me} col.
		2,70	1,35	1,11	
		(3)	(4) fixées	(5)	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
2 Oléum	97,3	0,85	0,865	0,626	25 m. à 65°
1 —	95,7	0,98	0,942	0,721	15 m. —
0 —	93,0	1,045	0,975	0,749	15 m. —
1,6 eau	79	0,97		0,840	50 m. —
2 —	76,5	0,43	0,315	0,775	60 m. — + 30 m. à 80°

Nitration en milieu anhydre

TABLEAU IX.

On opère comme dans le tableau 7. On utilise environ 0,8 g. de trisulfonate que l'on introduit dans 12.2 cm³ d'un mélange de nitration dont le titre calculé est de 13 0/0 de SO₃ libre. On obtient les fixations suivantes en fonction de la quantité de NO₃H.

Mol. NO ₃ H par mol. de sulfonate	
mises en jeu	fixées
0,094	0,027
0,168	0,040
0,336	0,058

NITRATION DES ACIDES NAPHTALÈNE-DISULFONIQUES-1.6 ET 2.7

On a utilisé deux sulfonates qui tous deux titraient 99,7 0/0 par dosage chromique.

Nitration en milieu sulfurique contenant de l'eau.

TABLEAU X.

On opère sur 0,2 g. environ, pesé exactement, que l'on mélange avec 5 cm³ du mélange sulfonitrique A et des quantités variables d'eau. On emploie donc environ 2,5 mol. NO₃H par molécule d'acide disulfonique. Dans tous les essais il reste de l'acide nitrique libre au moment du dosage.

Eau ajoutée cm ³	Titre calculé du SO ₃ H ₂ 0/0	Nombre de NO ₂ fixés par molécule d'acide 1.6			Nombre de NO ₂ fixés par molécule d'acide 2.7		
		durée 1 h.	durée 5 h.	durée 18 h.	durée 5 h. sauf 2 ^{me} essai de durée 2 heures	durée 24 h.	durée 36 h.
0	93	—	—	—	1,945	—	—
0,2	91	1,91	—	1,97	1,97	—	1,99
0,4	89	1,98	—	1,96	1,994	2,00	—
0,6	87	1,98	—	2,00	—	—	—
0,8	85,5	—	—	2,00	1,994	—	—
1,0	84	—	1,87	—	—	2,00	—
1,2	82	—	1,09	—	1,845	—	—
1,5	80	—	1,32	—	—	—	—
1,8	78	—	1,15	—	—	—	—
2,1	76	—	1,055	—	—	—	—

TABLEAU XI.

Opérations identiques sur 0,10 g. environ ; le nombre de molécules de NO₃H employées par molécule d'acide disulfonique est donc de 4,8. Eau ajoutée 0,2 cm³ ; titre calculé du milieu sulfurique : 91 0/0.

	Nombre de NO ₂ fixés par molécule	
Durée	d'acide 1.6	d'acide 2.7
2 heures	2,055	2,045
36 heures	2,32	2,064

Nitration en milieu anhydre.

TABLEAU XII.

Les essais sont effectués à la température ordinaire avec approximativement la même quantité d'acide nitrique et avec le même volume (12 cm³) ; on fait varier, d'une façon légère, le titre du milieu sulfurique et, d'une façon notable, la quantité de l'acide sulfonique mis en jeu ; les quantités d'acide nitrique pour une quantité constante de matière sont donc variables :

Titre calculé du milieu sulfurique	Mol. NO_3H pour une molécule d'acide disulfonique		
	Mises en jeu	Fixées sur	
		le 1.6	le 2.7
100 0/0 SO_3H_2	1,163	1,012	
— — —	1,083	0,907	
7 0/0 SO_3 libre	1,083	0,986	
— — —	2,17		1,12
— — —	1,16		1,043
— — —	1,073		1,02

La faible dinitration de l'acide 2.7 en présence d'un excès d'acide nitrique s'explique, comme la faible mononitration des acides trisulfoniques dans le même milieu, par une absorption rapide d'acide nitrique, dans le nitromètre, pendant qu'on l'agite. L'importance de cette perturbation augmente avec l'excès de NO_3H . Comme il a été dit plus haut, il serait sans doute possible de la supprimer en éliminant l'acide nitrique par réduction avant d'effectuer le dosage.

ACIDES NAPHTALÈNEDISULFONIQUES-1.5 ET 2.6.

Le disulfonate-1.5 utilisé titrait 99,1 0/0 au dosage chromique et contenait 0,25 0/0 d'eau ; le disulfonate-2.6 titrait 99,9 0/0.

Nitration en milieu sulfurique de titre inférieur à 100 0/0.

TABLEAU XIII.

Les essais sont effectués avec 5 cm³ du mélange sulfonitrique A et 0,2 cm³ d'eau sur 0,1 ou 0,2 g. de disulfonate. La quantité de NO_3H utilisée par molécule d'acide disulfonique varie donc. Le titre du milieu sulfurique est de 91 0/0. Les durées sont également variables.

Durées	Molécules NO_3H pour une molécule acide disulfonique			
	Mises en jeu		Mises en jeu	
	2,5	5,3	2,5	5,3
	fixées sur l'acide 1.5		fixées sur l'acide 2.6	
	2 h.	36 h.	2 h.	36 h.
	1,37	1,86	1,90	2,00
	1,39	2,02	1,90	2,14

Dans les essais utilisant 2,5 mol. de NO_3H , la réaction s'arrête vite par suite de la disparition de ce réactif (que l'on peut constater à l'aide du réactif spécial) alors qu'avec 5,3 mol. le NO_3H ne disparaît pas.

TABLEAU XIV.

Essais effectués à la température ordinaire sur 0,2 g. environ d'acide disulfonique avec 5 cm³ de mélange sulfonitrique A et des quantités variables d'eau. Durée : 5 heures environ. On a mis en

jeu 2,5 mol. NO_3H par mol. d'acide disulfonique. Dans presque tous les essais NO_3H a disparu au moment du dosage.

Eau ajoutée cm,	Titre du milieu en SO_3H , 0/0	Molécules d'acides nitrique fixées par molécule d'acide sulfonique	
		Sur le 1.5	Sur le 2.6
0	93	—	1,84
0,2	91	1,37	—
0,4	89	—	1,92
0,8	85,5	—	1,84
1,0	84	1,45	—
1,2	82	1,40	1,71
1,5	80	1,27	—
1,8	78,6	1,17	—
2,1	76	1,16	—

Nitration en milieu sulfarique anhydre.

TABLEAU XV.

Opérations sur 0,5 g. environ d'acide disulfonique. Les dosages sont effectués aussitôt après dissolution complète.

Titre calculé du milieu sulfarique	Mol. d'acide nitrique par mol. acide disulfonique		
	Mise en jeu	Fixées	
		sur acide 1,5	sur acide 2,6
100,5 0/0	1,12	1,005	—
7 0/0 SO_3 libre	2,35	—	1,057

La faible dinitration observée sur l'acide 2,6 doit se produire, comme, dans les mêmes conditions, celle du 2,7, au moment de l'agitation du nitromètre. Elle est plus faible que pour ce dernier corps pour le même excès d'acide nitrique (comparer à tableau XII).

NITRATION DES ACIDES DISULFONIQUES A CHAUD EN MILIEU ANHYDRE.

TABLEAU XVI.

Titre du milieu de nitration : 6 0/0 de SO_3 libre. On opère avec 6 cm^3 d'oléum à 35 0/0 de SO_3 et 5 cm^3 de mélange sulfonitrique A.

		Acides disulfoniques			
		1.6	1.5	2.7	2.6
Poids approximatif d'acide disulfo. utilisé en g.		0,33	0,33	0,16	0,21
Molécules NO_3H mises en jeu par molécules disulfo..		1,6	1,6	* 3,3	2,5
Température	Durée	Molécules NO_3H fixées par molécule disulfo.			
		1.6	1.5	2.7	2.6
60°	3 h.	1,01	1,04	1,042	1,37
—	5 30	1,04	1,05	1,96	1,40
80°	1			1,87	
—	3 10				1,54
—	4 40				1,61

TRANSFORMATION, EN MILIEU ANHYDRE, DES DÉRIVÉS MONONITRÉS DE L'ACIDE 1.6.

Nous avons cherché à nous rendre compte des phénomènes qui se produisent lorsqu'on fait agir de l'acide sulfurique anhydre sur les dérivés mononitrés de l'acide naphthalène disulfonique-1.6. Pour cela, nous avons effectué 4 essais identiques de nitration dans un milieu de SO_4H_2 à 93 0/0 en utilisant une molécule de NO_3H par molécule d'acide sulfonique (tableau XVII). On a vérifié, sur le premier essai qu'à 1 0/0 près, tout l'acide est fixé immédiatement sur la molécule et, sur le 2^e essai servant de contrôle, qu'il ne se produit aucun changement après une heure supplémentaire de nitration. Dans le 3^e et le 4^e essai on ajoute de l'oléum pour rendre le milieu anhydre; on constate à ce moment la formation d'une coloration rouge qui disparaît lentement, indiquant la transformation de l'un au moins des deux dérivés mononitrés formés portant, comme il est connu, leur groupe nitro en position 3 ou 8. Après 2 heures, le dosage du 3^e essai montre que cette transformation n'a pas changé la quantité d'acide nitrique fixé sur la matière organique. Le 4^e essai jusqu'alors identique au 3^e, est additionné d'eau et d'une nouvelle quantité moléculaire d'acide nitrique à l'état de mélange sulfonitrique. On constate au moyen du réactif spécial que celui-ci disparaît très rapidement; le milieu a alors le même titre, 93 00/, que pour la première nitration. Le dosage effectué sur cet essai donne un volume de NO correspondant à l'acide nitrique de la deuxième nitration. Il résulte de là que le composé mononitrosulfonique « transformé » ne fixe aucune trace d'acide nitrique mais qu'il réduit complètement et rapidement ce réactif. Nous avons vérifié, au contraire, par un nouvel essai effectué de façon identique au précédent, mais sans rendre le milieu anhydre entre les deux nitrations, que la deuxième portion d'acide nitrique est, alors, à quelques 0/0 près, complètement fixée sur la matière organique. D'autre part, il a été constaté que, dans le milieu sulfurique anhydre, l'acide nitrique persiste à l'état libre au contact du mononitro transformé même après 24 heures, mais que l'addition d'un peu d'eau le réduit instantanément. Pour faire cette démonstration, il suffit d'effectuer un essai identique au quatrième décrit ci-dessus, mais sans ajouter d'eau avant l'addition de la deuxième portion d'acide nitrique et de rechercher l'acide nitrique au moyen du réactif spécial.

On voit sur le tableau XVII que le 4^e essai, fournit dans le nitromètre une petite quantité d'un gaz qui n'est pas du NO et qui peut être absorbé partiellement par la potasse; il est probable que c'est du CO_2 mélangé avec du CO. Cette présence serait révélatrice d'une oxydation profonde d'une partie d'ailleurs très faible, de la substance.

On conclut de ces essais qu'après traitement en milieu sulfurique anhydre, le produit de mononitration de l'acide 1.6 se transforme en un produit inactif en ce milieu sur l'acide nitrique, mais qui réduit au contraire ce réactif de façon très intense lorsque le milieu sulfurique contient quelques pour cent d'eau.

Un autre essai dont nous ne donnons pas les détails, effectué comme le 4^e précédent sur l'acide 1.5, montre que ce produit agit d'une façon absolument semblable à son isomère 1.6.

TABLEAU XVII.

Conditions des essais.

Chaque essai est effectué sur 0,4465 g. de 1.6 disulfonate de sodium dissous dans 2 cm³ de SO₄H₂ à 93 0/0 et additionné de 5 cm³ de mélange sulfonitrique A. Le titrage à blanc de ces 5 cm³ donne 33,88 cm³ de NO. On traite ensuite les essais comme il est indiqué ci-dessous ; on remarque qu'au moment du dosage, ils contiennent tous la même quantité de SO₄H₂ et d'eau.

Résultats des essais.

Essai	Cm ³ gaz	Cm ³ résidu après absorpt. du NO par SO ₄ Fe	Différ: cm ³ .NO	Cm ³ résidu après absorp. par HOK	Mode de traitement de l'essai après la 1 ^{re} nitration
1	0,38	—	—	—	dosage immédiat, on ajoute dans le nitromètre le mélange de 6 cm ³ oléum à 25 0/0 SO ₃ , 6 cm ³ eau, 5 cm ³ SO ₄ H ₂ 93,5 0/0.
2	0,38	—	—	—	dosage après 1 heure en opérant comme dans l'essai 1.
3	0,30	—	—	—	on ajoute 6 cm ³ oléum 25 0/0 de SO ₃ et on dose après 2 heures en ajoutant dans le nitromètre le mélange de 6 cm ³ eau et 5 cm ³ SO ₄ H ₂ 93,5 0/0.
4	37,78	3,9	33,88	1,7	on ajoute 6 cm ³ oléum 25 0/0 de SO ₃ et après 2 h. 4 cm ³ eau puis 5 cm ³ du mélange sulfonitrique A. On dose le lendemain en ajoutant dans le nitromètre 3 cm ³ eau.

NITRATIONS DES ACIDES MONOSULFONIQUES TERMINÉES EN MILIEU ANHYDRE.

La nitration est effectuée en 2 phases. On dissout l' α -monosulfonate (titre 99 0/0) dans 4 cm³ d'acide sulfurique à 92,50/0. On agite : le produit se dissout complètement et reprécipite très finement à l'état d'acide libre. On ajoute ensuite 2,5 cm³ de mélange sulfonitrique A de façon à obtenir, en majeure partie, du mononitro mélangé d'un peu de diuitro. Dans ces conditions, on peut augmenter le titre du mélange sans craindre de sulfonation. On termine la nitration en milieu anhydre, en ajoutant, dans le mélange refroidi dans la glace et agité, 5 cm³ d'oléum nitrique B et enfin 1 cm³ d'oléum à 35 0/0 de SO₃. Avec 0,1487 g. d' α -sulfonate, on recueille après dosage au uitromètre 5,33 cm³ (corrigés) de gaz, le dosage à blanc donnant 33,89 cm³, le volume de NO correspondant à l'acide nitrique absorbé est donc de 28,56 cm³. La théorie pour la fixation de deux groupes NO₂ serait 28,85 cm³ ; il y a donc 1,98 groupes NO₂ fixés.

Pour l'acide β , on opère de la même façon mais en utilisant de l'acide sulfurique à 97 0/0 pour effectuer la dissolution au lieu d'acide à 92,5 0/0 ; on obtient une fixation de 1,952 groupe nitro.

On a constaté de plus que la fixation d'acide nitrique, toutes choses égales d'ailleurs ne dépend que très peu de la durée de la durée de la nitration ou de l'excès d'acide nitrique que nous avons fait varier dans la proportion de 1 à 4.

(Laboratoires de recherches de la Société des Matières
Colorantes et produits chimiques de Saint-Denis.)

N° 31. — Le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions effectuées en sa présence ; par M. Robert LANTZ.

(22.10.1938.)

Dans le présent mémoire, on a examiné, réuni et commenté certaines données antérieures concernant principalement la sulfonation, la nitration et l'hydrolyse des acides sulfoniques afin de rechercher le rôle de l'acide sulfurique qui sert de solvant dans ces réactions. On a comparé ces renseignements à ceux fournis par l'étude physique des solutions dans l'acide sulfurique concentré.

De l'étude ainsi effectuée, on conclut qu'il existe un parallélisme entre le changement qu'exerce la concentration de l'acide sulfurique, d'une part sur les vitesses des réactions et d'autre part sur les quantités de certaines modifications particulières des substances en solutions que l'on peut considérer comme leurs parties actives. En s'appuyant sur les conceptions de Hantzsch et Brønsted, on peut se faire une idée sur la nature de ces substances actives : elles résultent de la fixation sur la substance dissoute d'un ion positif, généralement un proton, fourni par le solvant. Ces considérations permettent de comprendre le comportement des réactions examinées.

Les réactions de sulfonation et de nitration sont le plus souvent effectuées en présence d'un excès d'acide sulfurique concentré qui apparemment n'intervient pas dans leurs cours, mais qui est cependant indispensable pour les conduire à bonne fin. On admet généralement que ce réactif agit, par ses propriétés déshydratantes, en éliminant l'eau formée, dont l'influence est défavorable. Il semble que cette explication, d'ailleurs imprécise, soit un peu superficielle (1) ; elle est de plus en contradiction avec certaines données expérimentales. On a constaté, par exemple, sur plusieurs nitrations, que l'action favorable qu'exerce l'augmentation du titre de l'acide sulfurique du milieu, ne se poursuivait que jusqu'à une certaine valeur de ce titre puis faisait place à une action tout à fait défavorable. De même les réactions d'hydrolyse des acides sulfoniques qui à l'inverse des précédentes devraient être favorisées par l'augmentation de la quantité d'eau contenue dans le milieu

(1) Voir en particulier à ce sujet : BRISER, *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 863.

sont, au contraire, gênées par cette influence. Nous reviendrons plus loin sur ces phénomènes.

Il ne semble donc pas exister d'opinion nette et exacte concernant le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions entre corps qui y sont dissous. Pour essayer d'en dégager une, nous avons examiné différents travaux antérieurs susceptibles de nous fournir des renseignements. Nous donnons ci-dessous le compte rendu de notre étude.

Les exemples que nous venons de donner montrent que la concentration de l'acide sulfurique servant de solvant a une très grande influence sur les vitesses des réactions. On est ainsi conduit à penser que les masses effectivement réagissantes des substances dissoutes dépendent de cette concentration et ne constituent, par conséquent, que des fractions plus ou moins grandes de leurs masses totales. Ces substances doivent donc se trouver sous forme d'un mélange en proportions variables de plusieurs modifications inégalement actives.

On voit donc que l'étude des vitesses de réaction peut permettre de se rendre compte des modifications subies par les corps dissous dans l'acide sulfurique, mais on peut aussi chercher à révéler celles-ci par des procédés physiques. Il est intéressant de comparer les renseignements que donnent les deux moyens d'investigation. Nous commencerons par examiner le premier.

Il est bien connu que la vitesse de sulfonation d'une matière organique croît avec la concentration du milieu en acide sulfurique. Les travaux quantitatifs, d'ailleurs peu nombreux, effectués sur ce sujet, montrent que l'augmentation de cette vitesse se fait d'autant plus vite que la concentration se rapproche de celle de l'acide monohydraté; elle peut devenir extrêmement rapide (2) (3) au voisinage de cette dernière concentration.

Au contraire de la précédente réaction, l'hydrolyse des acides sulfoniques ne fait pas intervenir l'acide sulfurique dans son équation globale; cependant, il est connu que sa vitesse est augmentée en présence d'acides. Crafts a montré que la vitesse de désulfonation des acides benzène sulfoniques substitués est une fonction exponentielle de la concentration (4) des acides dans lesquels on

(2) MARTINSEN, *Z. phys. Chem.*, 1908, p. 59-79, d'après *Chem. Zentr.*, 1908, II, 864. — R. LANTZ, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1935, 2, 2097.

(3) Une expérience simple effectuée sur la phénylimine-6-naphtophénoxazine (*Ann. Chim.* 11^e S. 2, 152) permet de constater les variations considérables produites, dans une réaction de sulfonation, par de faibles changements dans la concentration du milieu sulfurique. Ce corps et son acide monosulfonique se dissolvent en noir dans l'acide sulfurique alors que son acide disulfonique se dissout en rouge. Si on le traite à 50° par de l'acide à 99,6 0/0, la coloration de la solution obtenue, examinée directement ou après dilution avec un grand excès d'acide sulfurique à 93 0/0, montre qu'il n'y a pas disulfonation, même après un temps très long, alors que cette réaction est instantanée avec de l'acide sulfurique à 100,5 0/0 (c'est-à-dire dont 100 g. donnent 100,5 g. de SO_3H_2 par dissolution dans l'eau).

(4) *Ber.*, 1901, 34, 1950; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, 1, 926.

effectue la réaction. Nous avons nous-même obtenu un résultat analogue en hydrolysant les acides naphthalène monosulfoniques au moyen d'acides sulfuriques de titres allant jusqu'à 70 0/0 de SO_4H_2 (5). Il est visible que pour des teneurs aussi élevées, l'influence catalytique habituelle des ions H est hors de cause, comme Crafts l'avait d'ailleurs signalé. Les faits actuellement connus ne semblent pas permettre de déterminer la loi de variation de la vitesse d'hydrolyse pour des titres plus élevés; de nouvelles expériences seraient fort utiles à entreprendre à ce sujet; elles pourraient avantageusement porter sur des acides sulfoniques contenant suffisamment de groupes NO_2 ou SO_3H pour ne pas être sulfonables à ces concentrations; autrement, les sulfonations masqueraient le phénomène étudié. Il semble probable que l'on pourrait constater alors un arrêt dans la croissance de la vitesse de désulfonation en fonction de la concentration, suivie d'une décroissance, par suite de la disparition des substances susceptibles de fournir l'eau nécessaire à la réaction.

La nitration a été au contraire étudiée dans des cas d'ailleurs peu nombreux, jusqu'à des concentrations élevées d'acide sulfurique. Martinsen (6) a montré, sur le nitrobenzène, que la vitesse de réaction augmentait jusqu'à une teneur de 88,7 0/0 de SO_4H_2 pour décroître ensuite. Plus récemment, Laner (7) a fait une constatation analogue, et nous-même avons montré (8) que la vitesse d'introduction d'un deuxième groupe nitro dans les acides naphthalène disulfoniques, ou celle d'un premier groupe nitro dans les acides naphthalène trisulfoniques présentait un maximum pour une teneur d'acide sulfurique qui, suivant la nature de ces produits et les conditions expérimentales, est comprise entre 85 et 95 0/0 de SO_4H_2 ; cette vitesse décroît extrêmement vite lorsque la concentration sulfurique s'approche de 100 0/0 et devient pratiquement nulle à froid pour cette teneur.

Dans des travaux récents, Snethlage (9) a constaté une marche analogue pour une réaction très différente effectuée dans le même milieu, la réduction de l'acide chromique, soit seul, soit en présence d'acides organiques. Il se produit alors un maximum dans la vitesse de réaction pour un titre de l'acide sulfurique un peu supérieur à 80 0/0.

Signalons aussi qu'en présence de certains corps, l'acide nitrique est réduit très rapidement dans un milieu sulfurique contenant un peu d'eau alors qu'il n'est pas du tout réduit en milieu anhydre. Nous avons constaté ce fait, qui s'apparente à celui que nous venons de signaler concernant l'acide chromique, sur les produits de transposition en milieu sulfurique, des dérivés mononitrés des acides 1.5- et 1.6-naphthalène-monosulfoniques (10).

(5) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2097.

(6) MARTINSEN, *Z. phys. Chem.*, 1905, 50, 385; *Chem. Zentr.*, 1905, 1, 438.

(7) LANER, *J. prak. Chem.*, 1936, 144, 177.

(8) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, 6, 280.

(9) SNETHLAGE, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, 55, 712 et 1937, 56, 605.

(10) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, 6, 281.

Si l'on admet que pour une même réaction, et toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse de réaction est proportionnelle aux masses des substances actives, il résulte de l'examen d'ensemble que nous venons de faire, que dans la sulfonation, les quantités de ces substances augmentent constamment lorsque le titre de l'acide sulfurique croît. Par contre dans toutes les autres réactions, avec une réserve concernant l'hydrolyse des acides sulfoniques insuffisamment étudiée, il en est bien de même jusqu'à une certaine concentration; mais au delà ces quantités diminuent rapidement.

Les conclusions précédentes peuvent être complétées par celles de recherches plus poussées effectuées par Laner (11) et par Snethlage (12).

Le premier de ces auteurs a montré que l'énergie d'activation de la réaction de nitration de l'anthraquinone dans l'acide sulfurique concentré qui est de 22.000 calories tombait brusquement à 13.000 calories lorsque le titre du milieu approchait de 100 0/0 de SO_4H_2 . Le coefficient d'action baisse en même temps. Il se produit donc deux réactions distinctes. D'autre part, Snethlage conclut de ses expériences que la décomposition, en milieu sulfurique, de l'acide chromique en sel chromique et oxygène peut être également considérée comme due à deux réactions, l'une bimoléculaire et l'autre monomoléculaire. La vitesse de la première est de beaucoup la plus grande dans les acides sulfuriques contenant de l'eau et présente un maximum pour un titre de 80 0/0 de SO_4H_2 ; celle de la seconde qui est alors très faible, croît très rapidement avec le titre lorsque celui-ci est voisin de 100 0/0 et devient alors prépondérante.

Dans chacune des réactions globales précédentes on peut donc distinguer deux réactions particulières et par conséquent admettre l'existence de deux groupes de substances actives différentes. Celles du premier groupe se trouvent en proportion maximum pour un titre du milieu sulfurique un peu supérieur à 80 0/0 et en quantité à peu près nulle pour des titres faibles ou au contraire égaux ou supérieurs à 100 0/0; celles du second groupe ne commencent à exister qu'au voisinage de ce dernier titre, leurs proportions augmentant rapidement avec la teneur en SO_3 .

Les considérations précédentes permettent de comprendre, en particulier, que la proportion relative des isomères produits par une nitration puisse varier avec le titre en acide sulfurique du milieu de réaction.

Nous allons maintenant examiner le second moyen permettant l'étude des solutions sulfuriques: celui qui utilise leurs propriétés physiques.

La composition des mélanges ne contenant que de l'anhydride sulfurique et de l'eau a fait l'objet d'un certain nombre de travaux. On sait que l'examen de la courbe de fusion de ces mélanges permet de reconnaître l'existence des combinaisons définies suivantes: l'anhydride sulfurique SO_3 et son produit de polymérisation, l'acide

(11) LANER, *J. prak. Chem.*, 1936, 144, 177.

(12) SNETHLAGE, *Rec.*, 1936, 55, 712 et 1937, 56, 605.

pyrosulfurique $S_2O_7H_2$, l'acide sulfurique SO_4H_2 et les acides hydratés SO_5H_4 , SO_6H_6 et SO_7H_{10} . Ces résultats sont confirmés par l'étude d'autres constantes physiques (13).

Les mélanges précédents ont été examinés récemment par la méthode des spectres de Raman, et Jean Chedin (14) (15) a pu ainsi montrer que dans les oléums riches en SO_3 , il existait un premier corps qui serait du SO_3 libre, dans les oléums moins riches, un deuxième supposé être de l'acide pyrosulfurique, dans les oléums très faibles, ainsi que dans les acides de titres voisins de 100 0/0, un troisième qui serait de l'acide sulfurique non ionisé, et dans les acides plus faibles mais contenant plus de 100/0 d'eau, un quatrième : l'ion SO_4H^- . Il est possible qu'il y ait lieu de réviser en partie ces identifications car elles ont été faites en négligeant certaines raies qui n'ont pas été attribuées. Il semble qu'il pourrait être intéressant de faire cette révision en utilisant, au moins en partie, le fil conducteur fourni par les idées de Hantzsch concernant la composition des acides homogènes, dont nous verrons plus loin certaines applications. En ce qui concerne l'acide sulfurique, ce dernier auteur pense que l'acide monohydraté contient outre l'acide SO_4H_2 polymérisé, du sulfate de sulfacidium provenant de la combinaison de l'ion négatif SO_4H^- avec l'ion positif $S(OH)_4^{++}$.

Les données expérimentales qui précèdent sont insuffisantes pour déterminer les formes de l'acide sulfurique qui sont actives dans les sulfonations. On peut dire simplement que les produits les moins actifs doivent être les ions négatifs SO_4H^- ou SO_4^{--} qui sont en quantité maximum dans les milieux où la sulfonation ne se produit pas. Nous allons voir que l'étude optique de l'acide nitrique fournit un peu plus de résultats que la précédente.

Par l'examen des spectres d'absorption dans l'ultraviolet, Hantzsch (16) a prouvé que l'acide nitrique en solution étendue dans l'acide sulfurique monohydraté ne possède pas la même composition qu'à l'état homogène, mais qu'il reprend progressivement cette composition lorsqu'on ajoute de l'eau, et qu'il l'a parfaitement recouvrée quand le mélange obtenu en contient près de 600/0. Hantzsch a pu constater dans ces différentes solutions l'existence de plusieurs substances absorbant la lumière de manières différentes. Pour les plus faibles teneurs en SO_4H_2 , il en trouve une première, supposée être l'ion NO_3^- , dont la quantité diminue constamment, en même temps que la quantité d'eau contenue dans la solution, pour devenir nulle dans l'acide sulfurique monohydraté. Dans les milieux sulfuriques de concentration moyenne, il trouve aussi un deuxième produit, qu'il admet être l'acide non ionisé NO_2OH ayant la même constitution que ses esters NO_2OR . La proportion de ce produit, par rapport à l'acide nitrique total, passe par un maximum voisin de 80 0/0, pour une teneur en SO_4H_2 mal

(13) TAMMANN, *Z. anorg. Chem.*, t. 161, p. 363.

(14) Jean CHEDIN, *Ann. Chim.* (11), t. 8, p. 280.

(15) Voir aussi MÉDARD, *C. R.*, 1937, 197, 593.

(16) HANTZSCH, *Ber.*, 1925, 58, 911 et 1927, 60, 1933.

déterminée mais supérieure à 60 0/0, et s'annule aussi bien dans l'acide monohydraté que dans l'eau ne contenant pas d'acide sulfurique. L'auteur prouve également qu'un troisième corps, supposé être un sulfate de l'ion hydro-nitracidium $N(OH)_3^{++}$, existe dans les acides très concentrés en SO_4H_2 et qu'il constitue la totalité de l'acide nitrique dans l'acide sulfurique monohydraté.

Jean Chedin (17) (18) a étudié récemment le spectre Raman des acides sulfonitriques. Nous ne nous occuperons que des résultats qu'il a obtenus avec les mélanges pauvres en acide nitrique, dans lesquels ce réactif ne modifie que peu profondément les propriétés du solvant. Ces mélanges, suivant leur proportion relative d'eau et d'acide sulfurique, contiennent des quantités plus ou moins importantes de trois corps. Le premier qu'il suppose être l'ion NO_3^- se trouve dans les solutions contenant le plus d'eau, le second, qui serait l'acide non ionisé, existe en quantité prépondérante pour des concentrations assez élevées en SO_4H_2 et devient même le corps unique dans le mélange de 5 0/0 de NO_3H , 80 0/0 de SO_4H_2 et 15 0/0 d'eau ; lorsque la quantité d'eau devient nulle il est remplacé par le troisième corps supposé être l'anhydride N_2O_5 .

On voit que les deux auteurs précédents sont d'accord en ce qui concerne le domaine d'existence des trois corps qu'ils ont trouvés par des méthodes différentes et sur la constitution de deux d'entre eux, l'ion NO_3^- et l'acide non ionisé NO_2OH ; mais ils diffèrent d'avis sur la nature du troisième.

Signalons en outre que Jean Chedin a trouvé en dehors du champ d'expérience de Hantzsch, que les solutions diluées d'acide nitrique dans les oléums forts contiennent un autre produit supposé être une combinaison de N_2O_5 et de SO_3 .

Un certain nombre d'auteurs, tels que von Halban (19), Susz et Briner (20) supposent comme Genin que le troisième corps dont nous venons de parler est de l'anhydride nitrique N_2O_5 alors que, selon Hantzsch, ce serait le sulfate de nitracidium $[SO_4H]_2[N(OH)_3]$ appelé antérieurement par cet auteur sulfate de nitronium (21) et possédant la constitution d'un sel susceptible de se dissocier électrolytiquement en ions SO_4H^- négatifs et $N(OH)_3^{++}$, positifs.

Les travaux de Hantzsch et de ses collaborateurs, et d'autres plus récents apportent beaucoup d'arguments en faveur de cette dernière hypothèse ; il nous semble utile de les résumer rapidement. Tout d'abord, on peut isoler des combinaisons de l'acide nitrique avec les acides très forts : avec l'acide pyrosulfurique, on obtient le composé $S_2O_7H_2.NO_3H$ (22) ; avec l'acide perchlorique, les produits ClO_4H , NO_3H et $2ClO_4H.NO_3H$. Hantzsch a montré que ces

(17) JEAN CHEDIN, *Ann. Chim.* (11), t. 8, p. 280.

(18) Voir aussi : MÉDARD et VOLKRINGER, *C. R.*, 1933, 197, 833. — MÉDARD, 1934, 199, 1678. — SUSZ et BRINER, *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 378.

(19) VON HALBAN, *Z. phys. Chem.*, t. 132, 433 d'après *Chem. Zentr.*, 1928, 1, p. 2314 et Tables annuelles de constantes vol. VIII, 2^e partie, 1212.

(20) SUSZ et BRINER, *Loc. cit.*

(21) HANTZSCH, *Loc. cit.*, et *Ber.*, t. 61, p. 1329.

(22) WEBER, *Z.* 1871, 3, 366.

deux derniers produits conduisent le courant en dissolution dans le nitrométhane. L'acide nitrique étant alors transporté à la cathode (23) par le courant, il y a donc lieu d'admettre que ce produit entre dans la formation du cation. On peut écrire les trois corps précédents de la façon suivante :



Le premier est le pyrosulfate de nitracidium, le second est le perchlorate de nitracidium et le troisième le perchlorate d'hydronitracidium (24).

Les mesures cryoscopiques confirment les vues précédentes. Il résulte en effet des travaux récents de Moles et Robles (25), que le poids moléculaire apparent de l'acide nitrique en solution dans l'acide sulfurique est le tiers du poids normal. Il faut donc admettre que la dissolution de ce produit donne naissance à trois particules qui vraisemblablement, d'après ce qui a été dit sont électrisées. Hantzsch admet que ce sont 2 ions SO_4H^- et 1 ion $N(OH)_3^{++}$. La formation, ainsi réalisée, de deux ions négatifs monovalents à partir de l'acide sulfurique et d'un ion divalent avec l'acide nitrique semble plus logique que celle d'un seul ion SO_4^{--} divalent avec le premier de ces acides, et de deux ions monovalents avec le deuxième. En effet l'acide sulfurique, qui se trouve en beaucoup plus grande quantité que l'acide nitrique, n'a pas besoin de s'ioniser beaucoup pour fournir la quantité de protons nécessaire à l'ionisation complète de ce dernier : il se dissociera donc en faible proportion en ions SO_4H^- . L'acide nitrique, au contraire, en présence d'un grand excès d'acide sulfurique capable de lui fournir beaucoup de protons H^+ se saturera avec ceux-ci en donnant l'ion $N(OH)_3^{++}$.

La conception que l'acide nitrique se trouve dans l'acide sulfurique monohydraté à l'état de N_2O_5 nous semble moins vraisemblable que la précédente. En effet, une molécule de N_2O_5 en solution dans une grande quantité du solvant proviendrait alors de deux molécules de NO_3H ayant éliminé une molécule d'eau. Or cette dernière, d'après les recherches de Oddo et Scandola (26) et surtout d'après les expériences très précises de Hammet et Deyrrys (27) fournit deux particules ionisées, qui, ajoutées à la molécule de N_2O_5 , donneraient un total de 3 particules pour les deux molécules d'acide nitrique; le poids moléculaire apparent de ce corps serait donc les deux tiers du poids normal au lieu du tiers trouvé expérimentalement (28).

(23) HANTZSCH et BERGER, *Ber.*, t. 61, p. 1328.

(24) Un corps analogue, obtenu récemment par ARLMANN *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, 56, 919, avec l'acide perchlorique et l'acide phosphorique, possède la formule $[ClO_4][P(OH)_4]$ Electrolysé en solution dans le nitrométhane; il fournit de l'acide phosphorique à la cathode et de l'acide perchlorique à l'anode.

(25) MOLES et ROBLES, *Chem. Zentr.*, 1935, 4, 3511.

(26) ODDO et SCANDOLA, *Chem. Zentr.*, 1909, 4, 1734.

(27) HAMMET et DEYRRYS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1900.

(28) On pourrait aussi admettre, sans contradiction avec les mesures cryoscopique, que l'acide nitrique se trouve à l'état d'anhydride mixte

Il est très probable. d'après ce qui précède, que c'est la forme non ionisée de l'acide nitrique qui agit dans les nitrations en milieu sulfurique aqueux et que c'est la modification que certains auteurs considèrent comme l'anhydride nitrique, mais qui est plus probablement l'ion nitracidium, qui agit en milieu sulfurique anhydre. Les quantités de ces corps, déterminées par les mesures optiques, varient en effet, en fonction de la concentration en SO_4H_2 , tout à fait de la même façon que celles des deux groupes de substances que l'étude de la nitration nous a permis de considérer comme actives. Les réactions d'oxydation par l'acide nitrique, signalées plus haut, seraient dues également à la forme non ionisée de ce réactif.

L'analogie que nous avons signalée entre la marche de la réaction de nitration et celle de la réduction de l'acide chromique étudiée par Suethlage rend probable l'existence de modifications actives de ce dernier corps analogues à celles de l'acide nitrique. Il n'existe malheureusement pas d'études optiques permettant d'appuyer cette conclusion (29).

Les acides sulfoniques organiques sont également modifiés, et probablement de manière analogue à l'acide nitrique, par leur dissolution dans les acides forts et en particulier dans l'acide sulfurique. Hantzsch (30) a en effet montré que le spectre d'absorption ultra-violet de l'acide tétrahydronaphtalène-1.2.3.4-sulfonique-6 (acide tétraline sulfonique) change profondément lorsqu'on fait varier le titre du milieu sulfurique dans lequel il est dissous. Il a montré d'autre part, par des mesures cryoscopiques (31), que l'acide benzènesulfonique et l'acide nitrobenzènesulfonique ne sont pas ionisés en milieu d'acide sulfurique monohydraté, mais qu'il n'en est pas de même pour l'acide toluène-sulfonique qui serait transformé partiellement en ions positifs analogues aux ions nitracidium. Les acides sulfoniques, qui en milieu aqueux sont dissociés en ions RSO_3^- et H^+ peuvent donc, en milieu sulfurique, donner de l'acide non ionisé, et pour les très fortes concentrations de ce solvant, des ions positifs. Par analogie avec ceux de l'acide nitrique, il est probable que ceux-ci peuvent être formulés RSO_3H_2^+ et $\text{RSO}_3\text{H}_3^{++}$.

On constate aussi, en comparant les résultats précédents con-

$\text{NO}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$, dont la formation à partir d'une molécule NO_2H donnerait, en outre, une molécule d'eau fournissant deux particules : soit en tout trois particules. Cette interprétation est cependant rendue peu vraisemblable par les raisons indiquées plus haut et en outre : 1° parce que la modification de l'acide nitrique examinée existe en l'absence d'acide sulfurique, comme le montrent les mesures optiques effectuées sur des mélanges de NO_2H et de N_2O_5 (voir GENIN et BRUNER, *loc. cit.*) ; 2° par l'analogie du pyrosulfate de nitracidium, que l'on isole justement des solutions où elle se trouve, avec les perchlorates de nitracidium dont la constitution saline est démontrée.

(29) Cette étude serait peut être facile à effectuer, étant donné l'absorption des solutions chromiques dans le spectre visible.

(30) HANTZSCH, *Ber.*, 1927, 60, 1939.

(31) *Chem. Zentr.*, 1909, 1, 419.

cernant les acides benzène et toluène-sulfonique, que pour une même concentration du milieu, la proportion des différentes modifications de l'acide sulfonique dépend de la nature de celui-ci.

La salification par l'acide sulfurique de substances auxquelles on ne prête généralement pas de caractères basiques n'est pas une propriété limitée aux corps que nous venons d'examiner. Il résulte en effet des travaux de Hantzsch (32) et des expériences de Oddo et collaborateurs (33) qu'un grand nombre de corps organiques la possèdent. Il en est ainsi des cétones, aldéhydes, acides carboxyliques et même de certains carbures aromatiques substitués. On le constate par des mesures cryoscopiques et par des mesures de conductibilité électrique effectuées en milieu d'acide sulfurique monohydraté; les premières permettent de déceler la formation de plusieurs particules à partir d'une molécule organique et les secondes de constater qu'elles sont électrisées. La possibilité de former des sels dépend de la constitution de ces substances, de leur caractère basique: ainsi, dans l'acide sulfurique monohydraté, le mononitrobenzène est transformé en ions dans la proportion de 20 0/0 (34) alors que les di et trinitrobenzènes ne s'ionisent pas. Les carbures non nitrés sont probablement encore plus basiques que leurs dérivés mononitrés mais leurs solutions dans l'acide sulfurique anhydre sont impossibles à étudier par suite de sulfonations extrêmement rapides qui se produisent.

Les résultats précédents ont été appuyés par d'autres expériences de Hantzsch. Cet auteur a trouvé que les nombreuses substances dont le poids moléculaire mesuré par cryoscopie en milieu sulfurique 100 0/0 est égal à 50 0/0 du poids théorique, et qui, par conséquent, donnent naissance à deux particules, ont toutes, dans ce solvant, à peu près la même conductibilité électrique moléculaire qui est en particulier celle des bisulfates alcalins. Il en résulte que le courant est transporté presque uniquement par une partie commune existant dans les solutions de tous ces corps qui doit donc être formée par le solvant. La supposition que c'est l'ion SO_4H^- est la plus logique et confirme les considérations précédentes concernant la salification des matières organiques par l'acide sulfurique.

Les idées de Hantzsch concernant la nature des acides et des sels ont inspiré les travaux récents de Brønsted (35) qui définit d'une façon générale un « acide » comme un corps susceptible de fournir un proton à un autre corps qu'il appelle « base ». La réaction réversible qui peut ainsi se produire donne naissance à une nouvelle « base » et à un nouvel « acide ». Le premier de ces produits est constitué par l'« acide » primitif ayant perdu un proton et le second par la « base » primitive ayant acquis ce proton

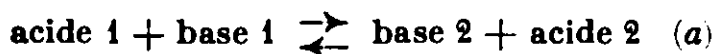
(32) HANTZSCH, *Chem. Zentr.*, 1908, 1, 1240 et 419.

(33) ODDO et SCANDOLA, *Chem. Zentr.*, 1910, 11, 158. — ODDO et CASALINO, *Chem. Zentr.*, 1918, 2, 95, 98, 99.

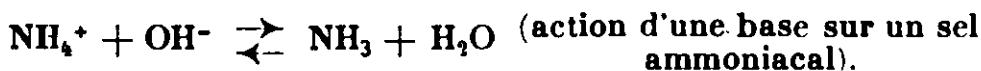
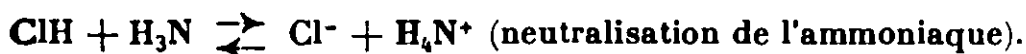
(34) HANTZSCH, *Chem. Zentr.*, 1909, 1, 419.

(35) BRØNSTED, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1923, 42, 718; *Ber.*, 61, 2049.

En donnant aux corps primitifs l'indice 1 et aux autres l'indice 2, on peut écrire la réaction :



On peut en citer les cas particuliers suivants :



Il y a lieu de remarquer que, contrairement à la conception habituelle qui considère l'acide et la base comme des corps électriquement neutres, la conception de Brønsted implique nécessairement l'existence de bases et d'acides à l'état d'ions.

Il résulte de ce qui précède que la propriété acide-base ne se révèle que lorsqu'une base et un acide se trouvent en présence. Certains corps ne sont acides qu'en présence d'un petit nombre de bases tandis que d'autres sont acides avec un grand nombre de ces produits : les premiers sont des acides faibles et les seconds des acides forts. On peut ainsi concevoir une échelle de la force des acides. Il en est de même pour les bases. Cette notion peut d'ailleurs être rendue quantitative.

En outre certains corps en présence de certaines bases, ont des propriétés acides, et en présence de certains acides, des propriétés basiques. Plusieurs d'entre eux montrent cette double propriété au contact de bases et d'acides de force moyenne : comme exemples bien connus, nous citerons l'eau, les acides aminés. D'autres, acides à l'égard des bases habituelles, ne révèlent leurs propriétés basiques qu'en présence des acides les plus énergiques. Nous avons vu qu'il en est ainsi des acides carboxylés organiques, de l'acide nitrique, de l'acide phosphorique, qui ne deviennent « bases » que par l'action de l'acide sulfurique, de l'acide pyrosulfurique, ou de l'acide perchlorique.

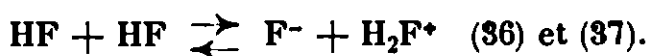
Pour l'acide nitrique, en admettant les conclusions de Hantzsch ●appelées plus haut, on peut écrire l'équilibre acide-base comme suit :



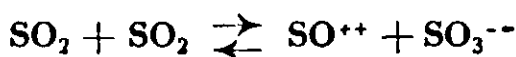
Dans certains cas, un corps ayant les propriétés précédentes peut donner lieu, à lui seul, à l'équilibre acide-base : à l'état homogène ou dans un solvant indifférent, il peut être à la fois donneur et accepteur de protons. Un exemple bien connu d'un produit ayant cette propriété est celui de l'eau dont l'équilibre acide-base correspond au cas particulier suivant de l'équation générale :



On peut citer aussi l'acide fluorhydrique et l'ammoniaque :



La conception précédente peut même être généralisée aux corps ne possédant pas de protons échangeables, comme l'ont indiqué Wickert et Jander (38) qui ont montré que les réactions dans l'anhydride sulfureux liquide peuvent s'expliquer en supposant l'équilibre :



La composition de l'acide sulfurique homogène donnée par Hantzsch peut être considérée comme due à un équilibre acide-base de ce corps, identique aux précédents, donnant naissance à des ions négatifs SO_4H^- et à des ions positifs SO_4H_3^+ ou $\text{SO}_4\text{H}_4^{++}$ (39). L'analogie de l'acide sulfurique avec l'eau, que l'on peut ainsi apercevoir, se poursuit si l'on considère les conductibilités de ces deux corps à l'état pur, qui toutes deux sont faibles mais qui augmentent l'une et l'autre aussi bien par l'addition d'une base que par celle d'un acide. Dans le cas de l'acide sulfurique, la base peut être une base faible comme l'eau mais l'acide doit être un acide très énergique, comme l'acide pyrosulfurique de $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, ou, ce qui revient au même, l'anhydride sulfurique SO_3 . On peut comprendre ainsi le minimum de conductibilité des mélanges d'eau et de SO_3 correspondant à l'acide monohydraté (40).

Il y a lieu de remarquer aussi la similitude entre la marche des réactions en milieu aqueux et en milieu sulfurique lorsqu'on ajoute dans ces milieux des produits qui y agissent comme base ou acide. On sait que dans l'eau, les réactions sont fortement affectées par la présence de petites quantités de ces produits, ce qu'on explique par l'action des ions H^+ ou OH^- qu'ils forment, dont les quantités sont exprimées par le p_{H} de la solution. Nous avons vu que la présence d'une petite quantité de la « base » eau exerce également une forte influence sur les réactions effectuées en milieu sulfurique. Il serait sans doute possible de définir dans ce cas un coefficient analogue au p_{H} qui serait une mesure de la proportion des ions positifs existants (41) (42).

(36) SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, **13**, 870.

(37) HANTZSCH, *Ber.*, **63**, 1795.

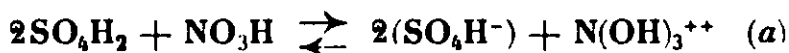
(38) WICKERT et JANDER, *Ber.*, 1937, **70**, 251.

(39) SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 870.

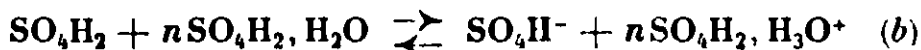
(40) Cette conductibilité a été mesurée en particulier par Knietzsch, *Ber.*, 1901, **34**, 4089.

(41) Il est probable que l'addition d'eau dans le monohydrate forme des ions sulfacidium (ou sulfurylium) hydratés plus basiques que l'ion sulfacidium SO_4H_3^+ , par exemple l'ion $(\text{SO}_4\text{H}_3, \text{H}_2\text{O})^+$, ou $\text{S}(\text{OH})_3^+$. Par perte d'un proton, cet ion se transforme en l'acide $\text{SO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$, dont l'existence est révélée par les courbes de fusion des mélanges de SO_4H_2 et H_2O (Knietzsch, *loc. cit.*). La formation de ces ions provoque la diminution des ions SO_4H_3^+ par un mécanisme identique à celui que

La théorie précédente permet d'expliquer les modifications constatées dans la constitution de l'acide nitrique en solution dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau lorsqu'on change la proportion de ces derniers corps. On a vu que dans le monohydrate, l'acide nitrique se trouve entièrement sous forme d'ion nitracidium ou plus vraisemblablement d'ion hydronitracidium. La formation de ce dernier ion se fait d'après l'équation de Brønsted :



L'addition d'eau qui donne naissance à un acide sulfurique hydraté $n\text{SO}_4\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$ (avec probablement tout d'abord $n=1$) pouvant servir de base à l'égard de l'acide sulfurique, crée ainsi un nouvel équilibre acide-base dont, pour fixer les idées, nous écrivons l'équation :



Il en résulte la formation d'une nouvelle quantité d'ions SO_4H^- et par conséquent la rétrogradation de l'équilibre de l'équation (a) qui entraîne la diminution de la quantité des ions $\text{N}(\text{OH})_3^{++}$ et l'augmentation de celle de NO_3H libre. Quand on aura introduit une quantité d'eau suffisante, le milieu contiendra des acides sulfuriques très hydratés, ou même de l'eau libre, corps relativement très basiques qui pourront produire un nouvel équilibre acide-base dans lequel l'acide nitrique libre agira comme acide en donnant des ions NO_3^- . Par exemple, si l'on admet la présence d'eau libre, on aura :



La quantité d'acide nitrique libre, non ionisé, diminuera du fait de cette réaction.

On conclut de ce qui précède que cette forme ne peut exister que si le milieu n'est ni trop « alcalin » ni trop « acide », c'est-à-dire, ni trop riche, ni trop pauvre en eau.

On peut probablement généraliser l'explication précédente et l'appliquer à l'étude de la dilution par l'eau ou par une autre substance basique des dissolutions de différentes substances très peu basiques dans les acides énergiques; par exemple, à celle des solutions de l'acide nitrique dans l'acide pyrosulfurique ou même dans le SO_3 (43) ou des solutions de l'acide chromique, des acides

nous indiquons ci-dessous pour expliquer la rétrogradation des ions $\text{N}(\text{OH})_3^{++}$ par l'addition d'eau dans la solution de NO_3H dans le monohydrate.

(42) Notons également que, par analogie avec la composition du SO_2 liquide dont nous avons parlé plus haut, on pourrait concevoir que le SO_2 liquide contienne en petites quantités des ions SO_2^{--} et SO_2^{++} c'est-à-dire une certaine proportion de sulfate de sulfuryle. L'ion SO_2^{++} est d'ailleurs l'ion hydrosulfacidium déshydraté.

(43) Dans ce cas il y aurait lieu de tenir compte de la note (42).

sulfoniques ou carboxyliques organiques dans l'acide sulfurique.

La formation que nous avons déjà signalée d'ions positifs, en milieu sulfurique, avec des corps qui ne présentent pas de caractères acides tels que les carbures plus ou moins substitués et la destruction de ces ions par addition d'eau ou d'autres substances basiques peuvent aussi être expliquées de la même façon.

Il résulte de là que, lorsqu'on cherche à déterminer la manière dont deux corps réagissent en milieu sulfurique, il faut tout d'abord considérer qu'ils peuvent être modifiés, tous les deux, sous l'influence du solvant. Ainsi, dans la sulfonation, l'hydrolyse des acides sulfoniques ou la nitration, non seulement l'acide sulfurique, l'eau ou l'acide nitrique ont des propriétés dépendant de la concentration du milieu en SO_4H_2 , mais il en est de même de la matière organique généralement considérée comme passive.

Il est remarquable que les corps les plus facilement modifiables par l'acide sulfurique monohydraté, en donnant des ions, c'est-à-dire les plus basiques, selon la définition de Brønsted soient les plus sulfonables. Ainsi le mononitrobenzène (44), qui, contrairement aux di- et tri-nitrobenzène, forme des ions en présence de monohydrate se sulfone beaucoup plus facilement que ces derniers corps. Il est fort probable que le parallélisme entre ces deux propriétés est tout à fait général. Il ressort des faits connus que les substituants alcoyl, alcoyl-oxy, etc., du noyau benzène augmentent la basicité et la sulfonabilité, tandis que les groupes Cl , CO_2H , NO_2 , SO_3H , agissent dans le sens opposé sur les deux propriétés. On peut donc penser que la réaction de sulfonation est précédée par la formation d'un ion positif avec la matière première sulfonable, cet ion se formant d'autant mieux que le réactif sulfonant est plus acide et la matière à sulfoner plus basique. On comprend ainsi que la sulfonation des corps relativement très basiques tels que le benzène, le naphtalène, etc.; puisse se faire avec des acides relativement faibles, comme les acides sulfuriques hydratés, alors que les corps très peu basiques, par exemple les carbures très nitrés ou très sulfonés rendent nécessaire l'intervention d'acides très forts tels que l'acide pyrosulfurique ou même l'anhydride sulfurique (45).

Les aspects du phénomène d'hydrolyse des acides sulfoniques ne peuvent également être compris qu'en admettant une modification de ces produits sous l'influence du milieu. Nous avons vu que l'action catalytique des ions H^+ ne permet pas d'expliquer l'augmentation considérable de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en acide du solvant, Crafts (46) qui s'était rendu compte de la difficulté, a cherché à la tourner en admettant une dissociation extrêmement faible de l'acide sulfonique RSO_3H en R^+ et SO_3H^- qui devient d'autant plus importante qu'elle est moins concurrencée par la dissociation normale en RSO_3^- et H^+

(44) Voir page 310.

(45) Qui est un acide dans le sens le plus large, défini dans la note (42).

(46) CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, 4, 926.

c'est-à-dire qu'il y a plus d'ions H^+ dans le milieu. Cette interprétation semble moins générale et plus hypothétique que celle dont nous allons parler.

Les acides sulfoniques, comme il a été dit, sont susceptibles d'exister sous plusieurs formes. On peut supposer que certaines d'entre elles seulement soient capables de se désulfoner. La vitesse de la réaction croît naturellement avec la quantité de ces formes particulières. Le fait que la quantité d'acide non ionisé augmente fortement, avec la concentration sulfurique, en même temps que la vitesse de réaction donne à penser que cette modification est la plus active ou même la seule active.

Il résulte de là que l'on peut considérer la désulfonation comme une catalyse par l'ion hydrogène, en interprétant ce phénomène dans un sens plus général que d'habitude. Ici, en effet, l'action catalytique résulte, non pas de la présence de cet ion, mais de sa fixation sur la matière réagissante. En l'absence de catalyseur, c'est-à-dire en solution aqueuse étendue, celle-ci est constituée par l'ion RSO_3^- que l'ion H^+ transforme en molécule active RSO_3H .

Pour une certaine teneur du milieu en acide, la vitesse de désulfonation est donc naturellement d'autant plus grande que l'acide sulfonique est moins facilement ionisable ou, ce qui revient au même, en employant la terminologie de Brønsted, que l'ion $R.SO_3^-$ est plus basique, c'est-à-dire plus apte à fixer des ions H^+ . Le fait que la substitution par des CH_3 augmente la basicité des molécules aromatiques et que la substitution par des halogènes la diminue permet d'expliquer facilement l'observation de Crafts, que la désulfonation de l'acide mésitylène est antifonique 14.000 fois plus rapide que celle de l'acide tribromobenzène sulfonique.

D'après ce qui précède, il semble qu'une phase intermédiaire des réactions que nous venons d'examiner est une réaction acide-base, selon Brønsted, conduisant à la formation d'un « acide » par fixation d'un proton ou d'un ion positif sur la matière organique : celle-ci étant d'autant plus apte à réagir qu'elle contient des groupes la rendant plus basique. Il est probable que, dans beaucoup de cas, cet « acide » est un ion positif dont la formation dans les réactions organiques de substitution est peut-être assez générale comme Pfeiffer l'a déjà supposé (47).

Conclusions.

Les acides concentrés, spécialement l'acide sulfurique, agissent sur les réactions chimiques, en particulier sur la sulfonation, l'hydrolyse des acides sulfoniques, les nitrations, en modifiant profondément toutes les substances qui y participent c'est-à-dire non seulement celles que l'on considère généralement comme actives (l'acide sulfurique lui-même, l'eau, l'acide nitrique) mais aussi celles que l'on considère comme passives (substances organiques, etc.).

L'acide du milieu cède un ion positif, le plus souvent un proton, à la substance réagissante et la transforme ainsi en une substance

(47) PFEIFFER, *Ann.*, 1928, 461, 132, et *J. prakt. chem.*, 1931, 129, 129.

généralement très réactive. Selon la conception de Brønsted, la substance primitive est une « base » et l'autre un « acide ». La vitesse de la réaction qui dépend directement de la quantité « d'acide » ainsi formé croît, par conséquent, avec la « basicité » du corps primitif, c'est-à-dire avec son aptitude à se transformer en « acide ».

L'influence, très importante, de l'eau sur les réactions en milieu sulfurique est due à sa « basicité » relativement forte. Cette propriété lui permet de capter les protons qui en son absence se seraient combinés aux substances réagissantes. On peut expliquer ainsi que toutes les réactions étudiées soient tout d'abord accélérées par l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique du milieu et que certaines d'entre elles, en particulier la nitration, soient ensuite retardées par une augmentation plus grande de cette variable.

N° 32. — Étude physicochimique de l'action de l'alcool sur les solutions de gomme arabique ; par M. Augustin BOUTARIC et M^{me} Madeleine ROY.

(25.10.1938.)

Les auteurs ont suivi par des mesures de viscosité et de densité optique, l'action que l'alcool exerce sur des solutions de gomme arabique. La viscosité relative $\frac{\eta}{\eta_0}$ du mélange par rapport à celle du milieu solvant diminue à mesure que croît la teneur en alcool, d'abord assez lentement, puis de plus en plus vite à partir d'une certaine teneur en alcool. Sa densité optique h , d'abord invariable aux erreurs de mesures près, augmente rapidement à partir d'une certaine concentration d'alcool correspondant approximativement à celle qui détermine une rapide diminution de $\frac{\eta}{\eta_0}$. Le coefficient $\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ qui peut être considéré comme lié au nombre de particules par unité de volume du mélange, diminue d'abord lentement, puis de plus en plus vite, à mesure que croît la teneur en alcool.

1. Kruyt (1) a signalé antérieurement que, sous l'influence de l'alcool, les colloïdes hydrophiles, et notamment l'agar-agar et l'amidon, sont déshydratés et acquièrent les propriétés caractéristiques des colloïdes hydrophobes. Il nous a paru intéressant de suivre le phénomène dans le cas de la gomme arabique par des mesures de viscosité et de densité optique de manière à préciser l'influence de certains facteurs (concentration en alcool et en gomme arabique) sur le phénomène.

A partir d'un sol A renfermant 9,164 g. de gomme arabique pour 100 cm³ de solution, nous avons préparé cinq séries de mélanges

(1) KRUYT, *Z. Phys. Chem.*, 1922, 100, 260.

contenant, pour un volume total de 100 cm³ des volumes du sol A égaux respectivement à 20 cm³, 30 cm³, 40 cm³, 50 cm³, 60 cm³. Dans chaque série la quantité de sol A demeure invariable, de sorte que la concentration finale en gomme arabique est, elle aussi, constante, seules variant les quantités d'alcool et d'eau introduites pour compléter le volume à 100 cm³. Dans un flacon de 100 cm³, on introduisait tout d'abord l'alcool absolu et l'eau contenus séparément dans des burettes graduées, soient par exemple 20 cm³ d'alcool et 60 cm³ d'eau, on ajoutait ensuite 20 cm³ de la solution du sol A et, à cause de la légère contraction qui se produisait, on complétait le mélange à 100 cm³ avec la petite quantité d'eau nécessaire.

Sur chacun des mélanges, on déterminait la viscosité relative $\frac{\eta}{\eta_0}$ rapportée à celle du milieu solvant et la densité optique h pour une longueur d'onde égale à 540 m μ . Les résultats de nos mesures ont été consignés dans le tableau I dont la première colonne indique les volumes du sol A et d'alcool absolu introduits dans les 100 cm³ du mélange final; les autres colonnes font connaître: la viscosité $\frac{\eta}{\eta_0}$, le logarithme népérien $\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ de cette viscosité relative qui, d'après une formule indiquée par Arrhénius, peut être considéré comme en relation avec le volume φ occupé par les particules contenues dans l'unité de volume de solution; la densité optique h et

TABLEAU I.

Composition du mélange	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	h	$\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
20 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	2,11	0,745	0,039	19,10
" + 10 "	2,07	0,727	0,039	18,64
" + 20 "	1,94	0,662	0,039	16,97
" + 30 "	1,71	0,536	0,039	13,74
" + 45 "	1,56	0,444	0,039	11,38
" + 50 "	1,42	0,350	0,103	3,39
" + 55 "	1,23	0,207	0,949	0,21
" + 60 "	1,05	0,048	3,700	0,01
30 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	2,69	0,989	0,064	15,45
" + 10 "	2,63	0,966	0,064	15,09
" + 20 "	2,44	0,890	0,064	13,90
" + 30 "	2,34	0,849	0,064	13,26
" + 40 "	2,06	0,722	0,064	11,28
" + 45 "	1,92	0,651	0,078	8,34
" + 50 "	1,74	0,552	0,890	0,614
" + 55 "	1,60	0,469	3,700	0,127
40 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	3,26	1,180	0,077	15,32
" + 10 "	3,19	1,159	0,077	15,05
" + 30 "	2,64	0,970	0,077	12,59
" + 40 "	2,38	0,864	0,083	10,40
" + 45 "	2,15	0,763	0,107	7,13
" + 50 "	1,77	0,570	3,700	0,154
50 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	3,94	1,368	0,100	13,68
" + 25 "	3,42	1,228	0,100	12,28
" + 30 "	3,20	1,161	0,100	11,61
" + 40 "	2,71	0,995	0,107	9,30
" + 45 "	2,27	0,818	0,558	1,46
60 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	4,57	1,518	0,114	13,31
" + 20 "	4,00	1,384	0,114	12,14
" + 30 "	3,69	1,304	0,114	11,43
" + 40 "	2,95	1,081	0,272	3,72

enfin le coefficient $\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ qui exprime une grandeur liée au nombre des particules contenues dans l'unité de volume de la solution (2).

2. Les résultats consignés dans le tableau I, traduits sur les figures 1, 2 et 3 qui représentent les variations de $\frac{\eta}{\eta_0}$, de h et de ω en fonction de la teneur c en alcool dans le mélange, les diverses

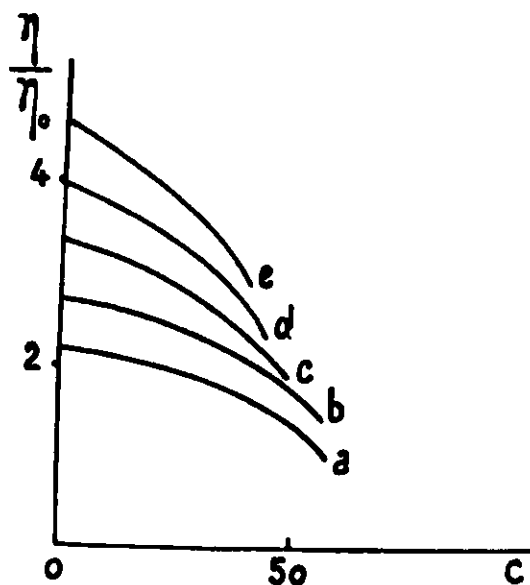


Fig. 1

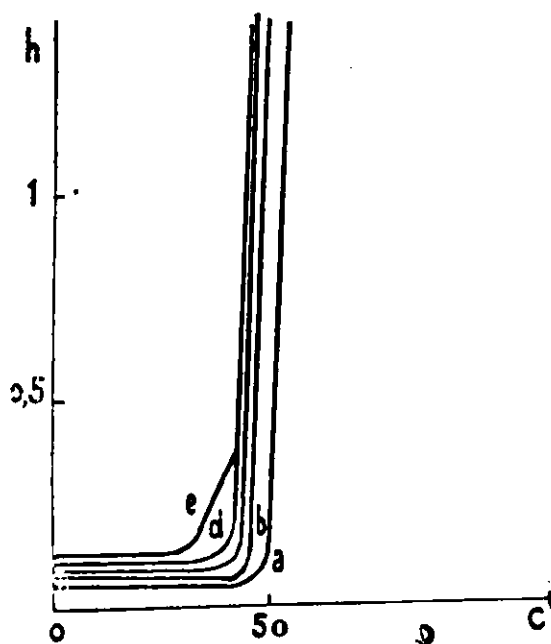


Fig. 2

(2) BOUTARIC, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, 49, 389; *C. R.*, 1930, 191, 1332 et 1938, 207, 802; Comptes rendus de la 58^e Session de l'Association française pour l'avancement des Sciences, p. 58, 1934.

courbes *a, b, c, d, e*, se rapportant aux séries de mélanges fournis par des concentrations croissantes en gomme arabique : 20, 30, 40, 50

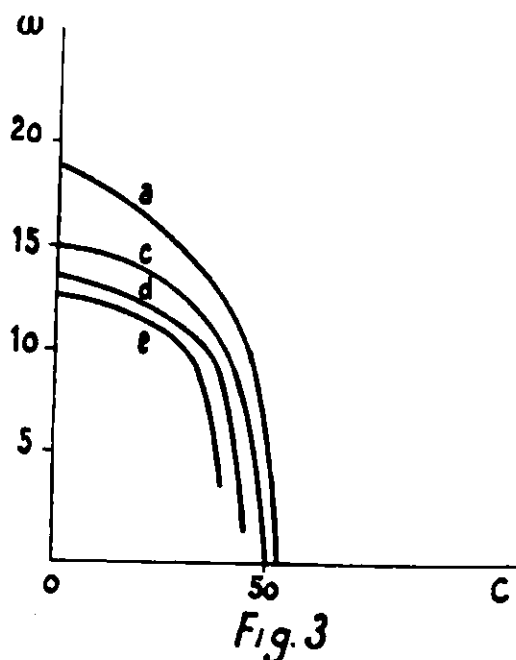


Fig. 3

et 60 cm³ du sol initial pour 100 cm³ du mélange. Ces graphiques montrent nettement que dans chaque série d'expériences :

1° $\frac{\eta}{\eta_0}$ diminue à mesure que croît la proportion *c* d'alcool, d'abord assez lentement puis de plus en plus vite à partir d'une certaine concentration d'alcool ;

2° La densité optique *h*, d'abord invariable aux erreurs d'expériences près, augmente rapidement à partir d'une certaine concentration d'alcool correspondant approximativement à celle qui détermine une rapide diminution de $\frac{\eta}{\eta_0}$ et d'autant plus petite que la concentration en gomme du mélange est plus grande ; quand la concentration en alcool dépasse une certaine limite, la densité optique atteint des valeurs trop considérables pour pouvoir être mesurée et la gomme arabique ne tarde pas à flocculer ;

3° Le coefficient ω diminue d'abord lentement, puis la diminution s'accélère à partir d'une certaine concentration en alcool.

La diminution de $\frac{\eta}{\eta_0}$ lorsque la teneur en alcool augmente peut s'interpréter, d'après la formule d'Arrhénius, par une diminution du volume total des particules contenues dans le sol sous l'influence de la déshydratation de ces particules par l'alcool.

3. Les phénomènes déterminés par l'addition d'alcool à un sol de gomme arabique semblent d'ailleurs complexes. Suivant une hypothèse indiquée par Kruyt (3), l'hydratation des colloïdes hydrophiles consiste probablement, pour une part, en un gonflement local de la

(3) KRUYT, *Les Colloïdes*, p. 234 ; Alcan, éditeur, Paris, 1933.

particule semblable à celui d'une éponge, et, pour une autre part, en la formation d'une couche d'eau entourant celle-ci, la première assise étant formée de molécules d'eau parfaitement orientées (couche concrète) adhérant fortement au noyau, tandis que les assises suivantes sont formées de molécules de moins en moins bien orientées. C'est à l'ensemble de toutes ces assises, dans lequel il se produit une transition graduelle de l'eau orientée à l'eau non orientée, que Kruyt donne le nom de couche diffuse d'hydratation. La couche diffuse restant liée à la particule dans tous les mouvements de celle-ci, il semble légitime d'admettre qu'elle contribue à augmenter la viscosité ; mais comme elle ne se distingue pas optiquement de l'eau servant de solvant, elle ne doit pas intervenir d'une manière sensible sur l'absorption optique du sol. Lorsqu'on déshydrate peu à peu les particules par introduction d'alcool, celui-ci fixe tout d'abord la couche diffuse, ce qui a pour effet de diminuer le volume des particules qui intervient dans l'écoulement du sol et détermine sa viscosité ; effectivement nous voyons que l'expression $\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$ diminue régulièrement dès les premières additions d'alcool.

L'élimination de la couche diffuse laisse intacte la partie centrale de la particule constituée par la gomme arabique gonflée d'eau qui seule intervient du point de vue optique pour déterminer le pouvoir absorbant du sol, et l'on conçoit que l'addition d'alcool ne modifie pas tout d'abord la densité optique du sol. Mais lorsque la couche diffuse d'eau a été éliminée, l'alcool s'attaque à la couche concrète protégeant le noyau central : le sol cesse d'être stable, les particules ont tendance à se réunir, accroissant ainsi le volume des particules individuelles, ce qui se traduit par un accroissement de la densité optique h . En même temps l'addition d'alcool a pour effet de déshydrater les particules elles-mêmes, ce qui diminue notablement le volume total des particules et par suite la viscosité.

L'examen attentif du tableau I montre que la quantité d'alcool nécessaire pour que commence de se faire sentir un accroissement de la densité optique, c'est-à-dire, d'après les interprétations précédentes, nécessaire pour éliminer la couche diffuse, va en diminuant légèrement à mesure que croît la concentration du sol en gomme arabique ; elle est d'environ 50 cm³ pour les mélanges contenant 20 cm³ du sol A dans les 100 cm³ de solution et elle est seulement de 40 cm³ pour les mélanges les plus concentrés contenant 60 cm³ du sol A pour 100 cm³.

Il faut en conclure que le volume total occupé par la couche diffuse pour l'ensemble des particules contenues dans un volume déterminé d'une solution de gomme arabique diminue à mesure que croît la concentration du colloïde et par suite que le volume de la couche diffuse relative à une particule diminue également lorsque croît cette concentration. On conçoit en effet qu'à une concentration plus forte en gomme arabique doit correspondre une quantité plus faible d'eau libre et que la quantité d'alcool qui devra s'hydrater avant d'agir sur la couche concrète sera d'autant plus faible que la concentration en gomme arabique sera plus considérable.

4. Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution de gomme arabique, elle éprouve une série de transformations se traduisant physiquement par une diminution de la viscosité et un accroissement de la densité optique, phénomène qui s'interprète en admettant que le chauffage a pour effet d'augmenter le volume moyen des particules individuelles et de diminuer le volume total occupé par ces particules. Il nous a paru intéressant de rechercher comment se traduisent les modifications ainsi produites par le chauffage lorsqu'on étudie l'action de l'alcool.

Nous sommes partis d'une solution A renfermant 9,962 g. de gomme arabique pour 100 cm³ dont une partie était portée à l'ébullition pendant 3 h. 30 minutes à 100° dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant de manière à ne pas modifier la concentration. A 30 cm³ de cette solution on a ajouté des mélanges d'eau et d'alcool renfermant 10, 20, 30, 40, 45, 50 et 55 cm³ d'alcool, de manière à obtenir un volume total de 100 cm³. Dans les tableaux II et III on a consigné les résultats relatifs à la solution de gomme arabique naturelle et à la solution maintenue à l'ébullition pendant 3 h. 30 minutes.

TABLEAU II.

Solution de gomme arabique non chauffée.

Composition du mélange	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	h	$\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
30 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	2,79	1,0248	0,072	14,09
" + 10 "	2,73	1,0030	0,072	13,93
" + 20 "	2,56	0,9398	0,072	13,03
" + 30 "	2,38	0,8659	0,072	12,02
" + 40 "	2,19	0,7820	0,072	10,87
" + 45 "	1,94	0,6619	0,160	4,13
" + 50 "	1,70	0,5329	1,56	0,339
" + 55 "	1,50	0,4048	3,64	0,111

TABLEAU III.

Solution de gomme arabique portée à l'ébullition pendant 3 h. 30 min.

Composition du mélange	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\log_e \frac{\eta}{\eta_0}$	h	$\omega = \frac{1}{h} \log_e \frac{\eta}{\eta_0}$
30 cm ³ A + 0 cm ³ alcool	2,55	0,9319	0,130	7,19
" + 10 "	2,50	0,9151	0,130	7,03
" + 20 "	2,37	0,8628	0,130	6,63
" + 30 "	2,24	0,8054	0,130	6,19
" + 40 "	2,01	0,6973	0,130	5,36
" + 45 "	1,82	0,5980	0,185	3,28
" + 50 "	1,60	0,4692	1,670	0,28
" + 55 "	1,40	0,3360	3,220	0,10

Les valeurs de la viscosité sont plus petites pour le sol ayant subi l'ébullition que pour le sol non chauffé ; il semble légitime d'en conclure que le volume total occupé par les particules de gomme est plus petit pour le sol porté à l'ébullition que pour le sol non chauffé ; d'après l'interprétation de Kruyt, le nombre des molécules d'eau libre entre les particules sera plus grand pour le sol porté à l'ébullition que pour le sol non chauffé et, toutes autres choses égales, il faudra une plus grande quantité d'alcool pour réaliser

dans cette eau une concentration identique à celle qu'on obtient sur le sol non bouilli. Autrement dit, l'action exercée par l'alcool doit se traduire par des variations moins importantes de la densité optique, de la viscosité et du coefficient α pour le sol porté à l'ébullition que pour l'autre. C'est ce qu'établissent les résultats rapportés dans les tableaux II et III montrant que, pour une même addition d'alcool, les variations de $\frac{\eta}{\eta_0}$ et de h sont moindres pour le sol porté à l'ébullition que pour l'autre.

(Faculté des Sciences de Dijon
Laboratoire de Chimie Physique.)

N° 33. — Contribution à l'étude de la catalyse d'hydrogénation par les métaux divisés et de son mécanisme; par MM. Georges DUPONT et Pierre PIGANOL.

(28.10.1938.)

Les auteurs ont cherché à voir si l'état cristallisé était une condition essentielle de l'activité catalytique des métaux.

Ils ont observé que le nickel de Raney était cristallisé mais que les cristaux étaient environ 10 fois plus petits que dans le nickel de Sabatier.

Ils ont obtenu du nickel et du cobalt à l'état colloïdal par réduction des chlorures par les magnésiens; ces métaux colloïdaux, convenablement préparés, sont nettement plus actifs que le nickel de Raney mais cette activité est extrêmement éphémère.

Des métaux comme le cuivre, le mercure, additionnés au nickel, abaissent ou annulent son activité catalytique.

Les auteurs exposent enfin leur conception sur l'activité catalytique des métaux. Ceux-ci absorbent et activent l'hydrogène mais ont peu d'action sur les accepteurs. Au contraire des combinaisons comme certains oxydes et sulfures métalliques adsorbent fortement et sélectivement les corps organiques. Ces corps pourront donc, associés aux métaux, jouer le rôle de promoteurs; c'est au contact des phases métal-promoteur que l'hydrogène et l'accepteur se trouveront en présence à l'état activé.

L'hydrogénation catalytique en phase liquide à basses températures et pressions est devenue un moyen de travail de plus en plus utilisé au laboratoire en raison de la facilité avec laquelle il permet d'obtenir des effets sélectifs ou limités. La recherche de catalyseurs plus actifs ou plus sélectifs reste toujours un problème de grand intérêt.

Dans le présent travail, nous avons étudié l'activité de quelques catalyseurs métalliques et cherché à établir les relations possibles entre cette activité et leur structure physique: nous avons précisé celle-ci par l'étude aux rayons X, et comparé les activités par l'hydrogénation de certains carbures à froid sous la pression ordi-

naire. Nous avons en particulier utilisé l'alloocimène qui possède trois doubles liaisons conjuguées (1) et le limonène qui possède deux doubles liaisons, l'une en bout de chaîne et l'autre intranucléaire. La sélectivité du catalyseur pouvait être précisée par l'étude des spectres Raman des produits d'hydrogénation.

Notre étude a porté sur le nickel, le cobalt, le manganèse, le chrome, le cuivre, l'argent et l'or. Nous basant sur l'activité particulièrement remarquable du nickel Raney, nous nous sommes efforcés d'obtenir des catalyseurs très actifs en préparant ces divers métaux à basse température.

Enfin, en conclusion des résultats de cette étude et de faits connus par ailleurs, nous avons esquissé une théorie susceptible, pensons-nous, d'expliquer l'action des promoteurs dans la catalyse par des métaux.

I. Nickel actif.

Nous avons comparé d'abord les nickels catalyseurs de Sabatier et de Raney, préparés suivant les méthodes classiques (2), (3).

Les travaux de Taylor (4), ont montré que les divers catalyseurs métalliques, même obtenus à basse température, présentent aux rayons X la structure cristalline. Taylor suggère que le faciès typique du catalyseur doit être caractérisé par des groupes d'atomes qui en certains points sont disposés irrégulièrement sur la surface normale du cristal. Ce seraient ces groupes formant des *points actifs* à la surface du catalyseur, qui seraient susceptibles d'« activer » les molécules tant de l'hydrogène que de l'accepteur.

On comprend, par cette théorie, qu'un catalyseur puisse être d'autant plus actif qu'il a rencontré dans sa fabrication plus d'obstacles au regroupement des atomes pour former des cristaux. On pouvait même espérer que dans l'état colloïdal les propriétés catalytiques se trouveraient encore renforcées.

Le nickel de Raney, est obtenu, on le sait, en détruisant, à l'aide d'une solution concentrée de soude, un alliage Ni-Al riche en aluminium. Le nickel est libéré par suite de la réaction, d'une combinaison NiAl_3 présente dans l'alliage; on pouvait penser que cette libération conduisait à un nickel colloïdal et que l'activité était liée à ce fait. Nous avons donc fait les diagrammes Debye-Scherer respectifs des nickels de Sabatier et de Raney en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cuivre: le catalyseur est enrobé dans un vernis de gomme-laque, la pâte est enfermée entre deux feuilles de cellophane; un essai à blanc a montré que cette enveloppe protectrice ne donne aux rayons X qu'un anneau très faible, large et diffus, ne pouvant être confondu avec les raies dues au nickel.

(1) Voir G. DUPONT, V. DESREUX, R. DULOU, PICOUX, *Bull.*, 1938, 5, 322.

(2) SABATIER. *La Catalyse*, 1925.

(3) G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1021.

(4) TAYLOR, *Proc. Roy. Soc. Am.*, 1925, 108, 105; *J. Phys. Chem.*, 1926, 30 150; *J. Amer. chem. Soc.*, 1931, 53, 578.

(5) Nous devons ici remercier M. GUINIER, dont nous avons utilisé le montage particulièrement précis et rapide, *C. R.*, 1937, p. 1115.

Le nickel Raney apparaît parfaitement cristallisé mais il donne des clichés beaucoup plus flous que le nickel de Sabatier; l'application de la formule de Debye permet d'avoir un ordre de grandeur des dimensions des cristallites : 40 à 80 Å contre 400 à 1090 pour le nickel de Sabatier, en accord avec les mesures de Bredig sur les nickels réduits (6).

Contrairement à notre attente, le nickel de Raney, malgré son origine, est donc cristallisé, mais les cristaux sont en moyenne dix fois plus petits que ceux du nickel moins actif de Sabatier. Ces résultats nous ont conduits à chercher à préparer, par d'autres voies, un nickel colloïdal que l'on pouvait espérer plus actif encore que celui de Raney.

Des nickels colloïdaux inactifs comme catalyseurs ont, il est vrai, été déjà obtenus en réduisant à 70° des solutions de chlorure de nickel par l'hypophosphite ou l'hydrosulfite de soude, et Clark (7) en a déduit que l'état cristallin semblait nécessaire à l'activité et qu'il devait exister une dimension optimum des cristaux. Cependant, en raison de la sensibilité très grande des catalyseurs vis-à-vis des poisons (particulièrement des dérivés du soufre et du phosphore), ces échecs ne pouvaient être considérés comme définitivement probants.

Nous avons essayé de préparer un nickel colloïdal dans un milieu où il serait stable et actif. Nous avons, dans ce but, utilisé comme réducteur du chlorure de nickel un organomagnésien : les travaux de Job (8), d'une part, de Schlenk et Weichselfelder, d'autre part (9), ont en effet montré qu'un tel nickel est chimiquement actif. Il convenait de voir si ce nickel était colloïdal et s'il était actif au point de vue catalytique. L'expérience a confirmé cet espoir.

Le nickel colloïdal ainsi obtenu était environ quatre fois plus actif que le nickel de Raney pour l'hydrogénation des carbures éthyléniques : malheureusement la durée de cette activité était faible. Le chlorure de nickel anhydre étant difficile à obtenir autrement que par union directe, la méthode n'est pas ici pratiquement intéressante : nous décrirons plus loin la préparation tout à fait similaire du cobalt colloïdal.

On peut objecter que la présence de Br, Mg..., etc. modifie l'activité du nickel. Le rôle catalytique lui semble pourtant dévolu car par agitation avec C_6H_5MgBr en l'absence de Cl_2Ni , il n'y a pas fixation d'hydrogène sur l'alloocimène, par exemple, et il en est de même quand on remplace Cl_2Ni par d'autres chlorures tels que Cl_2Mn , Cl_2Cu . Ces résultats montrent bien que la structure cristalline (au moins dans les limites où cette structure est perceptible aux rayons X) n'est pas indispensable à l'activité catalytique et même que cette activité devient considérable en cet état; elle est malheureusement éphémère par suite de phénomènes de floculation.

(6) BREDIG and ALLOLIO, *Z. Phys. Chem.*, 1927, 128, 41.

(7) CLARK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2681,

(8) JOB et REICH, *C. R.*, 1924, 179, 2661.

(9) SCHLENK et WEICHSELFELDER, *Ber.*, 1923, 61, 2230.

Recherche d'autres types de nickels actifs.

Les résultats précédents nous ont incités à rechercher par d'autres voies la préparation de nickel actif à texture cristalline fine. Les essais suivants ne nous ont donné que des métaux non actifs.

L'amalgame de nickel — obtenu par action de l'amalgame de sodium sur une solution saturée de Cl_2Ni —, a été distillé sous le vide produit par une trompe à mercure, vers 150° . Le nickel ainsi obtenu est parfaitement cristallisé (aux rayons X) et contient toujours d'infimes traces de mercure qui sont la cause probable de son manque d'activité (10).

L'alliage CaNi a été obtenu par réduction simultanée du mélange d'oxydes par le magnésium ; mais la réaction n'est pas totale et l'attaque à l'eau ne donne qu'une pâte dont il a été impossible d'extraire un métal actif.

Essais d'amélioration du nickel de Raney.

1° *Nature de l'alliage initial.* — Nous avons préparé les différents alliages correspondants aux diverses régions du diagramme le plus généralement admis, celui de Gwyer (11), c'est-à-dire aux concentrations : 18 0/0, 28 0/0, 40 0/0, 50 0/0, 60 0/0, 67 0/0 de nickel.

Nous opérons au four Mecker, à une température inférieure à celle de fusion du nickel ; nous fondons d'abord l'aluminium et quand le bain de fusion atteint 1200° nous y projetons les cubes de nickel ; la chaleur dégagée par la combinaison des métaux suffit à porter la masse au blanc vif et tout le nickel se dissout ; pour assurer l'homogénéité, nous agitons l'alliage liquide avec une baguette de quartz.

Il résulte de cette étude que, pour des concentrations de 30 à 50 0/0, la teneur importe peu. La zone eutectoïde est d'attaque plus difficile et donne des catalyseurs environ 4 fois moins actifs. Pour des concentrations supérieures à 50 0/0 il y a décroissance rapide du pouvoir catalytique qui s'annule pour l'alliage à 67 0/0 de nickel. Cela tient, comme nous l'avons vérifié aux rayons X, à la présence du composé NiAl , inattaqué par la soude dans les conditions où l'on opère et qui, pur, est incapable d'hydrogéner l'alcool à froid. L'influence de la trempe s'est révélée négligeable : on pouvait pourtant penser que, les cristaux étant plus petits dans l'alliage initial, les cristallites de nickel le seraient aussi ; en réalité, c'est pendant l'attaque à la soude que ces derniers doivent se constituer par destruction de l'alliage NiAl_3 et la structure propre de l'alliage ne doit avoir qu'une faible influence sur celle du métal obtenu.

2° *Adjonction de cuivre à l'alliage initial.* — Nous avons essayé des alliages ternaires NiAlX , où X était le cuivre, le fer, le chrome, etc... ; mais seul le cuivre donna des résultats intéressants (le fer

(10) E. B. MAXTED, The influence of Hg... on the catalytic activity of Pt, *J. Chem. Soc.*, 1921, 119, 225.

(11) GWYER, *Z. anorg. Chem.*, 1908, 57, 113.

et le chrome formant couple avec le nickel, décomposent l'eau et s'oxydent).

L'introduction du cuivre dans le nickel catalyseur présente un intérêt théorique assez grand : on sait en effet que le cuivre et le nickel syncrystallisent et l'on sait d'autre part que l'addition à un corps pur d'une impureté isomorphe réduit, en général, la vitesse de cristallisation. On pouvait donc espérer que cette introduction de cuivre dans le nickel conduirait à des cristaux plus petits et à des anomalies plus nombreuses, c'est-à-dire à des centres actifs plus nombreux dans les cristaux de nickel. L'expérience a montré qu'il n'en était rien, l'adjonction de cuivre au nickel entraîne une diminution régulière du pouvoir catalytique, comme l'indique le tableau suivant :

Teneur en cuivre 0/0 dans le catalyseur	Vitesse d'hydrogénation (a)
0 0/0	250 cm ³ par minute
17	140
25	100
35	105
50	18

(a) Hydrogène absorbé par 1/10 de molécule d'allocimène en présence d'un catalyseur contenant 3 g. de nickel.

Dans tous les cas, soit avec l'alloocimène soit avec le limonène, les produits d'hydrogénation obtenus aux divers stades sont les mêmes qu'avec le nickel de Raney.

Mais si ces catalyseurs mixtes ne semblent pas présenter d'intérêt au point de vue de l'hydrogénation à basse température, ils constituent par contre d'excellents catalyseurs de déshydrogénation : tel est le couple nickel-cuivre à 35 0/0 du cuivre.

Exemple pour la déshydrogénation de :

C_2H_5OH	Cu Sabatier agit dès 200°	aldéhyde acétique
	Cu Faucounau — 170°	—
	Ni Sabatier — 150°	réaction accessoire : CO + carbure
	à 180°	destruction complète de l'aldéhyde
$C_6H_5-CH_2OH$	Ni-Cu (35 0/0) dès 150°	rapide à 190° sans réaction accessoire
	Cu Sabatier à 300°	rapide à 300°
	Cu Faucounau dès 250°	rapide à 250° sans réaction accessoire
	Ni-Cu (35 0/0) dès 200°	

Le couple est donc nettement plus actif que le cuivre à ce point de vue, et ne provoque pas les réactions secondaires, qui, pour ces déshydrogénations, font prohiber l'emploi du nickel.

2° Cobalts actifs.

La publication faite par Faucounau (12) d'une étude sur le cuivre Raney, alors que nous poursuivions nous-mêmes une étude semblable, nous a conduits à arrêter celle-ci qui confirmait d'ailleurs les résultats de Faucounau. Par contre il nous a semblé intéressant de reprendre l'étude du cobalt Raney que Faucounau publia dans une note suivante. En effet le cobalt de Sabatier a une activité voisine de

(12) FAUCOUNAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 38-63.

celle de son nickel préparé à la même température; la seule différence essentielle à ce point de vue entre le nickel et le cobalt est la plus haute température nécessaire pour réduire ce dernier. Or le cobalt de Faucounau n'est qu'à peine supérieur au cobalt de Sabatier, alors que le nickel préparé par la méthode de Raney présente une activité beaucoup plus grande : il paraissait intéressant d'en chercher la raison. Comme Faucounau nous avons préparé l'alliage CoAl par aluminothermie. Mais cet alliage est souillé de scories, particulièrement d'aluminate de cobalt bleu enrobant les grains d'alliage; nous l'avons purifié par dissolution dans un bain d'aluminium à 1200° : les scories surnagent alors et l'alliage à 20 0/0 de cobalt obtenu est pur et homogène.

Cette méthode conduit à un catalyseur notablement supérieur à celui de Faucounau mais qui n'est en rien comparable au nickel obtenu par la même méthode. Voici quelques chiffres :

Hydrogénation du limonène

Cobalt obtenu par méthode Faucounau	à 170° sous 100 k. de p. initiale
par notre méthode	à 140° sous 25 k.
Ni-Raney	à froid, pression ordinaire

Hydrogénation de l'alloocimène

(à temp. et pres. ordinaire)

Nickel Raney	vitesse d'absorption : 200 cm ³ minute
Cobalt Raney	: 0,5 cm ³ minute

Ces résultats nous ont paru légitimer une étude aux rayons X. Nous savons en effet que le cobalt de Sabatier est cubique (Co β) et se conserve cubique en équilibre métastable à la température ordinaire, quoique la température de transition soit comprise entre 350° et 400° (13).

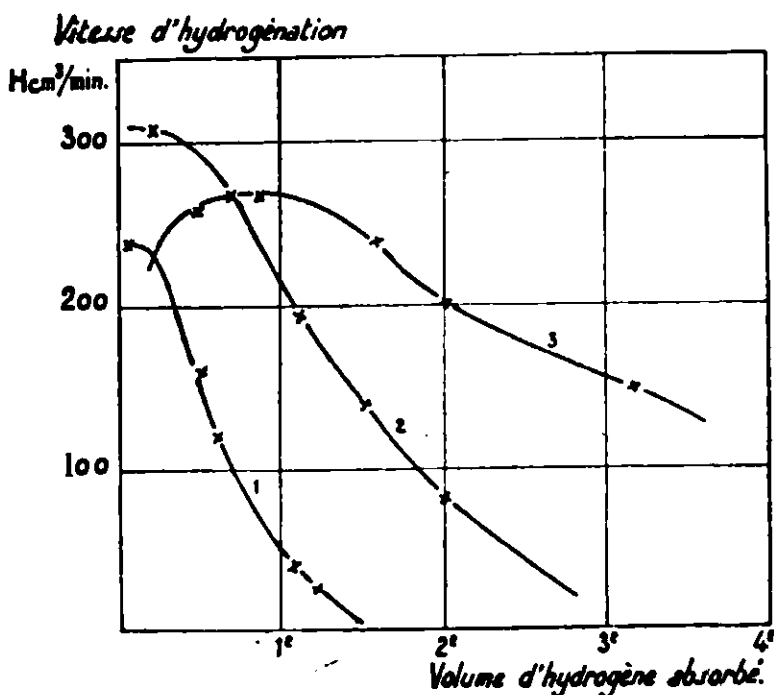
Nous avons fait le diagramme Debye-Scherer du cobalt Raney. Ce cobalt a la même maille *hexagonale* que le cobalt α ; les raies sont floues, et leur largeur correspond à des dimensions de l'ordre de 80 Å pour les cristallites. Il y a donc une différence de structure essentielle entre les deux types de cobalt. L'activité du cobalt de Sabatier semble donc liée à sa forme cristalline cubique qui l'apparente étroitement au nickel actif.

Comme pour le nickel nous avons d'autre part cherché ici à préparer un cobalt colloïdal et celui-ci s'est montré extrêmement actif. Décrivons ici le mode opératoire en tout analogue à celui que nous avons utilisé pour le nickel.

Nous avons d'abord fait agir la solution étherée du magnésien C₂H₅MgBr sur le chlorure de cobalt finement pulvérisé et rendu anhydre par un séjour de 4 heures dans une étuve à 180°. Il faut refroidir énergiquement le ballon à réaction, car, même en opérant lentement, le cobalt formé tend à flocculer; on hydrolyse le magnésien restant, on lave à l'eau conte-

(13) HENRICK, JEFFERSON, SCHULZ, Z. *Kryst.*, 1921, 73, 736.

nant ClNH_4 pour éliminer $(\text{OH})_2\text{Mg}$, puis à l'eau pure pour dissoudre le chlorure non décomposé. Le cobalt ainsi obtenu est tout à fait inactif soit pour hydrogéner, soit pour déshydrogéner. Nous sommes arrivés au contraire à un résultat satisfaisant en utilisant le cobalt dans le milieu même où il prend naissance. Nous employons $1/5$ de molécule de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en solution dans 200 cm^3 d'éther (son action est beaucoup plus régulière que celle du bromure d'éthylmagnésium). Nous ajoutons le corps à hydrogéner; nous chassons la moitié de l'éther par évaporation sous vide et rétablissons le volume primitif par adjonction d'un solvant anhydre dont nous allons montrer l'utilité. On ajoute en refroidissant le chlorure de cobalt anhydre ($1/10$ de molécule), on bouche et agite en atmosphère d'hydrogène. Les courbes de la figure 1 résument les résultats obtenus avec l'alloocimène ($1/5$ de molécule). On voit que les vitesses d'hydrogénation maxima obtenues sont du même ordre que celles que l'on réalise avec le nickel de Raney, mais qu'elles décroissent assez rapidement en raison de la floculation du catalyseur. La rapidité de cette chute est d'ailleurs liée à la nature du solvant. Avec l'éther seul (courbe 1) elle est très rapide; par addition de benzène (courbe 2) la vie du catalyseur et son activité sont accrues; avec le mélange benzine-tétraline (courbe 3) la durée du catalyseur est encore nettement accrue.



Les produits de l'hydrogénation de l'alloocimène et du limonène ont été les mêmes qu'avec le nickel.

Comme pour le nickel, donc, la forme cristalline n'est pas indispensable à l'action catalytique et le cobalt colloïdal paraît ici considérablement plus actif que le cobalt cristallisé mais cette activité a, malheureusement, une courte durée.

Autre essai. — L'amalgame de cobalt (obtenu par réduction d'une solution de chlorure de cobalt par l'amalgame de sodium) aban-

donne spontanément, quand on le conserve dans l'alcool absolu, du cobalt pulvérent, qui se met en suspension dans l'alcool. Ce cobalt est cristallisé; il a une activité comparable à celle du cobalt de M. Faucounau.

III. *Activité catalytique de quelques autres métaux.*

Nous avons tenté de généraliser à d'autres métaux les méthodes qui nous ont conduits à des nickels et cobalts particulièrement actifs.

1° *Manganèse.* — Le manganèse, comme le fer, ne peut être obtenu par la méthode de Raney qui ne conduit qu'à des oxydes.

Par contre nous avons obtenu un manganèse (?) colloïdal en introduisant du chlorure Cl_2Mn anhydre, finement pulvérisé, dans une solution éthérobenzénique de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ fortement refroidie. Le produit de la réaction ne s'est pas montré actif en ce qui concerne l'hydrogénation; en revanche il est très actif vis-à-vis de l'acétylène qu'il transforme en un polymère brun clair, insoluble dans les divers solvants, infusible, analogue au cuprène.

2° *Argent et or.* — L'activité hydrogénante semble croître quand on descend dans une même colonne de la classification périodique (ex. : Ni. Pd. Pt.). Nous nous attendions à trouver en l'argent et l'or des catalyseurs plus intéressants que le cuivre.

Nous avons préparé les alliages Au-Al (34 g. d'Al + 10 g. Au) et AgAl (28 g. d'Al + 10 g. d'Ag.). L'attaque à la soude conduit facilement à l'or Raney. Pour l'argent l'alliage est plus résistant et l'attaque reste superficielle: on obtient un argent sur support d'alliage, comme on le fait quelquefois dans l'industrie pour le nickel. L'attaque n'est pas meilleure avec des alliages à plus forte teneur en aluminium.

Au point de vue de la catalyse les résultats sont les suivants: Les deux métaux se sont montrés incapables de fixer l'hydrogène sur les doubles liaisons, même actives comme dans l'alloocimène, même à 350° sous 100 kg. Seul l'or a réussi à transformer le nitrobenzène en aniline à 300° sous 100 kg. Nous avons essayé la ponce argentée: même résultat négatif.

L'or et l'argent préparés dans les conditions ci-dessus ne sont donc pas des catalyseurs d'hydrogénation.

3° *Famille du chrome.*

Le chromite de cuivre et les oxydes et sulfures de molybdène comptent aujourd'hui parmi les catalyseurs d'hydrogénation les plus importants pour l'industrie. Il était intéressant d'étudier la valeur catalytique des métaux eux-mêmes et des métaux voisins.

En faisant réagir les chlorures anhydres de molybdène et de tungstène et de chrome sur le bromure d'éthylmagnésium, on obtient des précipités colloïdaux qui, en présence d'alloocimène, fixent une très légère quantité d'hydrogène (150 cm³ à 200 cm³ pour 3 g. de chlorure métallique). Si donc il y a eu activité catalytique celle-ci a été extrêmement éphémère.

Par la méthode de Raney nous avons obtenu des magmas mal définis qui n'ont présenté aucune aptitude pour la catalyse d'hydrogénation. En revanche leur emploi paraît intéressant comme catalyseurs de cracking vers 500°. Ainsi le limonène donne dans ces conditions, sur le tungstène, de l'isoprène avec un rendement de 25 0/0 sans formation de charbon.

IV. Considération sur le mécanisme de la catalyse par les métaux.

Le travail précédent nous conduit aux conclusions suivantes :

Parmi les métaux communs, seuls le nickel et le cobalt sont doués d'une activité catalytique intéressante en ce qui concerne l'hydrogénation à basse température.

L'état cristallin n'est pas indispensable, et le nickel et le cobalt colloïdaux peuvent être doués d'une très grande activité catalytique, mais celle-ci est alors de courte durée.

La forme cristalline n'est pas indifférente; pour le cobalt, qui existe sous deux formes, c'est la forme cubique dont les paramètres sont très voisins de ceux du nickel, qui est la plus active.

Les faits qui précèdent ne sont pas en désaccord avec la théorie de Taylor que nous avons rappelée au début de ce travail. Cependant cette théorie ne permet pas, à notre avis, d'expliquer l'action des promoteurs. On sait que cette action est particulièrement importante dans le cas du nickel : Truffault (14) a montré, par exemple, que l'activité du catalyseur au nickel vis-à-vis de l'hydrogénation du benzonitrile était, par addition de 3 0/0 de divers oxydes à l'oxyde de nickel *avant réduction*, multiplié par les facteurs suivants :

Oxyde de chrome	12,4	Ti	1,3
Ur	11,0	Cu	0,8
Mg	6	Zn	0,3
Al	5,5	Pb, Hg	0,0
Fe	2,6		

Comment interpréter cette action si remarquable des impuretés sur l'activité du catalyseur? Remarquons que les oxydes de cuivre, de plomb, de mercure, sont réduits à l'état métallique dans les conditions de préparation du catalyseur; ils doivent s'incorporer plus ou moins complètement au Ni formé et agir, comme nous l'avons observé dans le présent travail : le cuivre abaisse légèrement l'activité du nickel, le mercure (et sans doute le plomb) agissent comme de véritables poisons.

Quant aux promoteurs vrais, ils doivent, dans les cas étudiés par Truffault, exister dans le catalyseur à l'état d'oxydes (ou de sous oxydes pour le fer). On peut, dès lors, pensons-nous, expliquer l'effet des promoteurs de la façon suivante :

Les oxydes métalliques (insolubles dans le nickel cristallisé) viennent former à la surface des cristallites des plages d'une phase

(14) Thèse de doctorat, Strashbourg, 1938.

non métallique ; le métal adsorbe fortement, on le sait, l'hydrogène les combinaisons (oxydes ou sulfures métalliques en particulier) ne présentent généralement à froid que faiblement cette propriété mais par contre adsorbent souvent fortement les composés organiques : ce phénomène est abondamment utilisé actuellement, pour la purification du minerais par flottage et en chromatographie.

On peut donc concevoir que l'action catalytique est liée à un double phénomène d'activation par adsorption : activation de l'hydrogène par le métal et du corps organique par le promoteur.

Suivant cette conception, les points actifs de la surface du catalyseur seraient, non pas des points de distribution anormale des atomes de métal, mais les points de contact sur cette surface, entre le métal et les impuretés promotrices.

Cette façon de voir permet, pensons-nous de comprendre l'action sélective des promoteurs ; elle peut servir de guide pour la recherche de ceux-ci. Nous espérons pouvoir d'ici peu apporter dans ce sens des résultats.

N° 34. — Etude comparée des propriétés de quelques époxydes isomères 1.4 et 1.5; par R. PAUL.

(8.11.1938.)

Entre les constantes physiques des époxydes isomères 1.4 et 1.5 (alcoyl-tétrahydrofurans et alcoyl-tétrahydropyrans), il existe des écarts, qui, dépassant notablement ceux que l'on observe d'ordinaire avec des isomères de position, sont rapportés à la structure très différente des deux cycles.

Quelques règles sont indiquées au sujet de l'influence d'un changement de cycle sur le point d'ébullition, la densité et la viscosité d'un époxyde.

L'étude des divers hétérocycles oxygénés montre que l'angle formé par les deux valences de l'atome d'oxygène est susceptible de varier dans d'assez larges limites. Pour les cycles hydropyraniques et hydrofuraniques, qui se rencontrent dans la plupart des glucides, la mesure de cet angle présentait un intérêt particulier et a d'ailleurs fait l'objet d'un certain nombre de recherches (1). Hibbert et Allen, dans un récent travail (2) sur les moments électriques de quelques époxydes, sont arrivés aux conclusions suivantes :

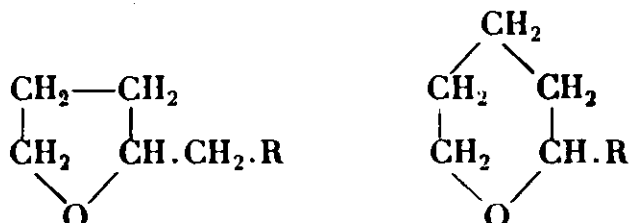
1) L'angle « normal » des valences de l'oxygène pontal est voisin de 90°. Dans le tétrahydropyran, cet angle serait de 93° et dans le tétrahydrofuran, de 108°.

2) Le moment électrique des chaînes latérales aliphatiques ne variant pas sensiblement avec le nombre de chaînons CnH_{2n} , ces

angles doivent conserver la même valeur dans les homologues des époxydes fondamentaux.

Au point de vue stéréochimique, le cycle tétrahydrofuranique apparaît alors comme ayant une structure plane, et la distorsion des valences oxydiques (18°) y créerait une certaine tension. Au contraire, dans le cycle tétrahydropyranique, la tension étant presque nulle, l'atome d'oxygène doit être dans un plan différent de celui des cinq chaînons méthyléniques.

Toutes ces considérations, qui d'ailleurs s'accordent parfaitement avec les vues d'Haworth (3), font pressentir qu'entre les époxydes 1.4 et 1.5 de formule générale :



existent des différences d'architectures beaucoup plus considérables que celles qu'entraîne habituellement le transfert d'une liaison oxydique d'un atome de carbone à l'atome voisin. Ces isomères « de cycles » ne peuvent donc être considérés comme de simples éthers-oxydes isomères de position et on pouvait se demander quelle serait la répercussion de ces différences de structure sur leurs propriétés physiques.

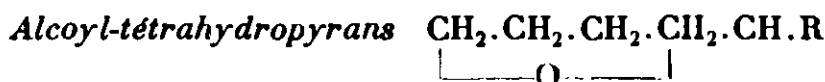
Pour répondre à cette question, il fallait disposer de quelques couples d'époxydes isomères de constitution certaine, et aussi de structure assez simple pour que l'influence du cycle ne soit pas masquée par d'autres groupements, ou même simplement par une trop faible concentration fonctionnelle. Comme les rares dérivés hydropyraniques et hydrofuraniques existant dans la littérature chimique ne présentaient pas les garanties de pureté suffisantes, j'ai préparé les premiers par action des organomagnésiens sur l'époxy-1.5-bromo-5-pentane (4) et les seconds par hydrogénation catalytique des alcoyl-furans correspondants (5).

Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les principales constantes physiques de cinq couples d'isomères ainsi obtenus et ayant donné des résultats satisfaisants à l'analyse.



R	Eb.		D	N _D	R.M. th.	R.M. ob.	$\eta \cdot 10^{-4} (*)$
CH ₃	108°	sous 758 mm.	0,866 _{11°}	1,41905	29,35	29,17	65,18
C ₂ H ₅	133°	— 773 —	0,863 _{10°}	1,42555	33,98	33,81	79,28
C ₃ H ₇	159-160°	— 768 —	0,862 _{6°}	1,43143	38,60	38,45	107,37
C ₄ H ₉	70-71°	— 14 —	0,862 _{10°}	1,43617	43,12	43,08	138,39
C ₆ H ₅	109-110°	— 10 —	1,0094 _{11°}	1,5242	48,86	49,10	397,42

(*) Coefficient de viscosité, mesuré à la même température que D, exprimé en dynes par centimètre carré.



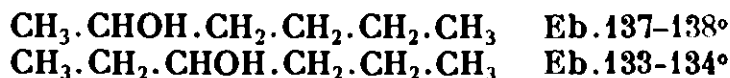
R	Eb.	D	N _D	R.M. th.	R.M. ob.	$\eta \cdot 10^{-4}$
CH_3	101-103° sous 738 mm.	0,898 ₁₁	1,42175	29,35	29,26	72,1
C_2H_5	128-129° — 773 —	0,869 ₁₀	1,42885	33,98	33,88	91,78
C_3H_7	153-154° — 768 —	0,866 ₁₁	1,43407	38,60	38,49	116,15
C_4H_9	64° — 14 —	0,865 ₁₀	1,43818	43,12	43,10	151,94
C_6H_5	111-112° — 10 —	1,0229 ₁₁	1,53183	48,86	49,06	485,36

Ces résultats mettent en évidence quelques règles susceptibles de faciliter la caractérisation de ces deux sortes de cycles.

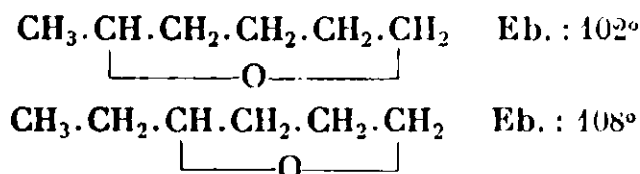
1. *Points d'ébullitions* (*). — Les alcoyltétrahydropyrans bouillent notablement plus bas que les alcoyltétrahydrofurans correspondants; l'abaissement du point d'ébullition qui accompagne le passage du cycle pentagonal au cycle hexagonal est de 6° à 7°.

Le fait que le phényltétrahydropyran bout 2° plus haut que le benzyltétrahydrofuran ne constitue pas une exception à cette règle; Tous les dérivés $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHX.CH}_2\text{—}$ bouillant en effet plus haut que leurs isomères $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CHX—}$ l'effet du changement de cycle se trouve contrarié ici par le déplacement de la liaison oxydique secondaire.

Dans le cas des époxydes à chaîne latérale aliphatique, ce dernier facteur ne joue pour ainsi dire pas; pour ces derniers l'écart de 6 à 7° observé entre les points d'ébullition doit être imputé uniquement au changement de cycle. On sait en effet que lorsqu'un substituant se déplace vers le centre d'une molécule, le point d'ébullition s'abaisse légèrement; par exemple lorsqu'on passe de l'hexanol-2 à l'hexanol-3 :



le point d'ébullition s'abaisse de 4°. On observe encore un écart dans le même sens avec des dérivés disubstitués comme le dibromo-1.5-heptane (Eb₁₁ : 113-115°) et le dibromo-1.4-heptane (Eb₁₁ : 111-112°). Au contraire, lorsqu'on passe de l'époxy-1.5-hexane à l'époxy-1.4-hexane :



c'est une élévation de point d'ébullition qu'on observe.

2. *Densités et indices de réfraction*. — Tous les dérivés hydro-pyraniques étudiés sont plus denses que leurs isomères hydrofuraniques. Il s'ensuit que le volume moléculaire des premiers est plus

(*) Valeurs corrigées; afin de rendre les résultats plus comparables, pour chaque couple d'isomères, les mesures ont été faites dans le même appareil et dans les mêmes conditions.

faible que celui des seconds, ce qui s'accorde bien avec la symétrie plus grande du cycle hexagonal.

Comme conséquence de ceci, les indices de réfraction sont un peu plus élevés dans la série du tétrahydropyran.

Les réfractions moléculaires concordent assez bien avec les valeurs calculées, mais, dans le cas des époxydes aliphatiques, toujours par défaut. Il semble donc que la présence d'un pont oxydique entraîne une légère dépression, ainsi que Wienhaus l'avait déjà fait observer à propos de l'alcool tétrahydrofurfurylique (6).

3. *Viscosités* (*). — Le coefficient de viscosité des composés hydroanliques est d'environ 10 0/0 plus élevé que celui de leurs isomères furaniques. Avec le point d'ébullition, c'est donc la constante la plus significative pour la différenciation de deux séries.

Ces deux hétérocycles se comportent donc ici comme les cycles polyméthyléniques : on sait en effet (7) que dans ce cas la viscosité augmente toujours lorsqu'on passe d'un cycle pentagonal à un cycle hexagonal.

4. *Tension superficielle*. — La présence d'un cycle dans une molécule augmente le parachor de celle-ci d'une valeur qui dépend du nombre, et non de la nature, des chaînons du cycle. Malheureusement, la différence entre les incréments relatifs aux cycles pentagonaux et hexagonaux n'est que de 2,4; comme pour les composés étudiés cet écart porte sur des parachors de l'ordre de 300, il faut évidemment que la tension superficielle soit déterminée avec une assez grande précision (8).

Les résultats ci-dessous montrent cependant que cette constante, déterminée par la méthode très simple du compte-goutte (avec le benzène comme liquide de référence) peut être utilisée avec avantage pour la distinction des cycles époxylés :

	$\gamma_{15^{\circ}}$	$D_{15^{\circ}}$	Parachor tr.	Parachor calc.
Epoxy-1.4-octane....	27,36	0,8581	340,5	340,8
Epoxy-1.5-octane....	26,65	0,862	338,1	337,4
Epoxy-1.4-nonane...	27,84	0,8588	379,5	379,8
Epoxy-1.5-nonane...	27,72	0,8622	377,1	377,9

5. *Odeur*. — Tous ces époxydes, à l'exception de l'amyl-tétrahydrofuran (odeur très fruitée), du phényl-tétrahydropyran et du benzyl-tétrahydrofuran (odeur verte, fond café) ont des odeurs très fugaces.

La note dominante paraît être celle de la chaîne latérale. Le propyl-tétrahydrofuran, par exemple, possède la même odeur éthérée et menthée que le propyl-tétrahydropyran. Le butyl-tétrahydrofuran, isomère du propyl-tétrahydropyran possède pourtant la même odeur fruitée que le butyl-tétrahydropyran.

Il semble donc que les chaînons engagés dans le cycle n'ont plus qu'une faible influence sur l'odeur de l'époxyde.

(*) Déterminées à l'aide du viscosimètre de Baume.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALLEN et HIBBERT, *Ber.*, 1932, **65**, 1362. — SMYTH et WALLS, *Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3230. — HIBBERT et ALLEN, *Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4115.
 (2) HIBBERT et ALLEN, *Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1398.
 (3) HAWORTH « Constitution of Sugars », E. Arnold ed. Londres, 1929, ch. 4 et 5.
 (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim* (5), 1935, **2**, 311.
 (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim*. (5), 1938, **5**, 1053.
 (6) H. WIENHAUS, *Ber.*, 1920, **53**, 1660.
 (7) MOTT SOUDERS, *Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 155.
 (8) Voir à ce sujet TRUCHET, *Ann. Chim.* (10), 1931, **16**, 338.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

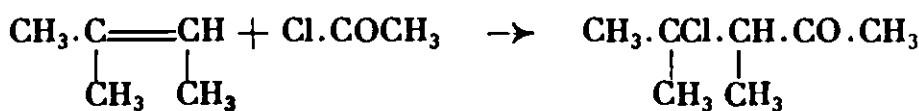
N° 35. — Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques, en présence de chlorure stannique ; par J. COLONGE et K. MOSTAFAVI.

(8.11.1938.)

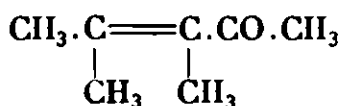
Les chlorures d'acides organiques se fixent sur les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques sous l'action de petites quantités de chlorure stannique. Cette réaction est une addition qui conduit à une cétone β -chlorée ; par déchlorhydratation ultérieure on obtient soit une cétone α -éthylénique, soit un mélange de cétones α - et β -éthyléniques.

Introduction.

La réaction d'addition des chlorures d'acides sur la double liaison carbone-carbone a été signalée il y aura bientôt un demi-siècle par Kondakow (1) ; en mélangeant le triméthyléthylène, ou l'isobutylène, avec le chlorure d'acétyle, ce chimiste déclare qu'il ne résulte aucune réaction mais, dès qu'une trace de chlorure de zinc est ajoutée, il se produit une réaction tumultueuse avec vif dégagement de chaleur et il écrit l'équation suivante :

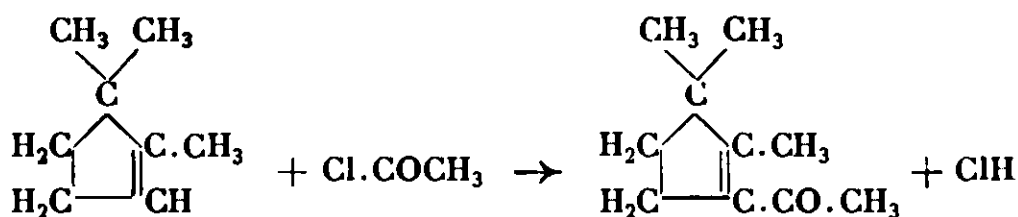


La cétone β -chlorée ainsi formée perd sous diverses influences une molécule d'acide chlorhydrique et conduit à une cétone α -éthylénique :



Kondakow a donc mis en évidence le rôle de catalyseur du chlorure de zinc employé en petite quantité.

En 1898, G. Blanc (2) fait réagir le chlorure d'acétyle sur le *tri-méthyl-1.1.2-cyclopentène-2* ; il emploie le chlorure d'aluminium pour provoquer la réaction et croit appliquer la méthode de Friedel et Crafts car, dit-il, « je ne pense pas qu'on ait encore signalé une telle extension de cette méthode aux hydrocarbures cycliques non aromatiques » ; il formule la réaction :



Dix ans plus tard, S. Krapiwinski (3) traitait certains hydrocarbures éthyléniques par le chlorure ou le bromure d'acétyle, en présence de doses massives de chlorure ou de bromure d'aluminium et à basse température. L'auteur signalait quelques rendements en cétones éthyléniques de 20 à 40 0/0 et observait la formation transitoire de cétones β -chlorées ainsi que celle d'hydrocarbures halogénés ; ces derniers résultant de l'addition d'hydracide sur les éthyléniques.

Comme hydrocarbures, Krapiwinski utilisait l'éthylène, le propylène, l'isobutylène, le triméthyléthylène, l'hexène-2, l'heptène-3 et l'octène-1 ; de plus, avec le tétraméthyléthylène, il constatait que l'action du chlorure d'acétyle ne conduisait pas à un produit cétonique ; selon lui, l'absence d'hydrogène sur les atomes de carbone porteurs de la double liaison devait être la cause d'une réaction anormale. Nous verrons plus loin que Krapiwinski se trompait.

G. Darzens (4) remarque ensuite que le cyclohexène est capable d'additionner le chlorure d'acétyle en présence de divers chlorures métalliques, principalement les chlorures d'aluminium, titanique et stannique, employés en quantités importantes ; puis, Darzens et Rost (5) étendent cette réaction aux homologues du chlorure d'acétyle ; pour une molécule de chlorure d'acide, il faut utiliser 250 g. de chlorure stannique et opérer, bien entendu, au-dessous de zéro degré.

Enfin, nous signalerons diverses applications de la méthode que nous appellerons Krapiwinski-Darzens :

Langlois (6) traite le styrolène par le chlorure d'acétyle, en présence de chlorure stannique.

Norris et Couch (7) : éthylène et chlorure de benzoyle, en présence de chlorure d'aluminium.

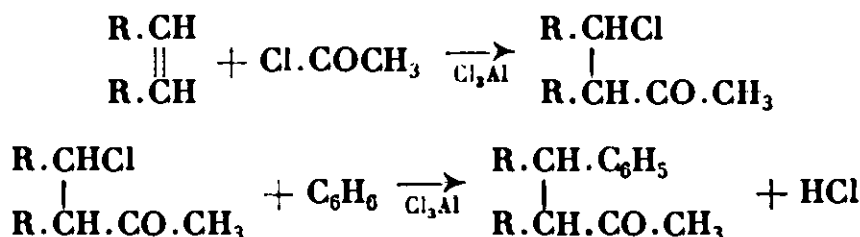
Wieland et Bettag (8) : triméthyléthylène, cyclohexène et chlorure d'acétyle, en présence de chlorure d'aluminium.

Schering-Kahlbaum (9) : éthylène et chlorure d'acétyle, en présence de chlorure d'aluminium.

Stevens (10) : triméthyléthylène et chlorure d'acétyle, en présence de chlorure stannique.

Nenitzescu et Gavat (11) : éthylène, propylène, butène-1, butène-2,

cyclopentène, cyclohexène et chlorure d'acétyle, en présence de chlorure d'aluminium; les auteurs opèrent à -15° et n'observent aucun dégagement d'acide chlorhydrique; ils n'isolent pas les cétones β -chlorées, car ils traitent la masse réactionnelle par le benzène pour obtenir les cétones mixtes selon les équations:



Kenner et Statham (12): éthylène et chlorures de propionyle, de butyryle et de valéryle, en présence de chlorure d'aluminium.

Christ et Fuson (13): cyclohexène et chlorures d'acétyle, de benzoyle et de cinnamyle, en présence de chlorure d'aluminium.

Aucun des auteurs précédemment cités n'a été frappé par l'observation première de Kondakow: l'influence de faibles quantités de chlorure de zinc sur le déclenchement de la réaction; bien au contraire, tous utilisent des doses massives de chlorure d'aluminium ou de chlorure stannique et travaillent à des températures inférieures à zéro degré, car presque tous pensent appliquer, au cas particulier d'un composé à une seule double liaison, le procédé de Friedel et Crafts dans lequel le chlorure d'aluminium est plutôt un réactif qu'un catalyseur.

En répétant l'essai de Kondakow, non pas avec le chlorure d'acétyle mais avec le chlorure de propionyle, nous avons constaté que le chlorure de zinc était un catalyseur médiocre tandis que le *chlorure stannique* est très actif; ce dernier présente en outre l'avantage d'être soluble dans les chlorures d'acides organiques et aussi dans les mélanges d'hydrocarbures éthyléniques et de chlorures d'acides (*).

Procédé.

Nos premiers essais ont été effectués sur le triméthyléthylène et le chlorure de propionyle; après quelques expériences préliminaires, nous avons adopté le mode opératoire suivant:

Dans un ballon d'un litre, muni d'un bon réfrigérant ascendant, on place le mélange de 0,5 molécule-gramme de chlorure d'acide et de 0,75 à une molécule-gramme de l'hydrocarbure éthylénique aliphatique; à l'aide d'une boule à brome, on ajoute goutte à goutte, en l'espace d'une minute, 5 g. de chlorure stannique. On constate qu'il y a dégagement de chaleur, que le liquide se trouble puis s'éclaircit et entre finalement en vive ébullition; la durée de la réaction est très courte. On abandonne au refroidissement, le

(*) L'essentiel de ce travail a été communiqué à la section de Lyon le 17 déc. 1937 et le 8 avril 1938; voir *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 230 et 964. Le lecteur qui désirerait de plus amples détails est prié de se reporter à la thèse de M. MOSTAFAVI, Lyon 1938.

liquide se trouble à nouveau et il se dépose même dans certains cas une petite quantité d'un produit solide qui contient de l'étain. On hydrolyse ensuite par 200 cmc. d'acide chlorhydrique à 15 0/0 ; la couche cétonique est lavée à l'eau légèrement acide, puis avec une solution de bicarbonate de sodium pour éliminer l'acide organique ou son chlorure non entré en réaction. La couche organique est enfin séchée sur sulfate de sodium et rectifiée sous un vide variable ; on obtient une première fraction qui contient de l'hydrocarbure initial et un hydrocarbure halogéné ; ensuite, une fraction intermédiaire peu importante puis, une troisième fraction qui est la cétone β -chlorée plus ou moins pure, selon sa stabilité ; le résidu est généralement négligeable.

La première fraction donne, par distillation sous la pression atmosphérique, l'hydrocarbure chloré résultant de l'addition d'acide chlorhydrique à l'éthylénique ; c'est ainsi que le triméthyléthylène et n'importe quel chlorure d'acide organique conduisent toujours au méthyl-2-chloro-2-butane ou chlorure d'amyle tertiaire :



La formation de ce chlorure justifie l'utilisation de 1,5 à 2 molécules d'éthylénique par molécule de chlorure d'acide ; si la quantité d'hydrocarbure est plus faible, il reste du chlorure d'acide non employé.

La troisième fraction est un mélange de cétone éthylénique et de cétone β -chlorée d'où l'on tire, par une seconde rectification sous vide, la cétone halogénée presque pure.

Lorsque l'on désire de suite la cétone éthylénique, la première distillation sous vide est arrêtée après le passage de l'hydrocarbure chloré ; le résidu qui contient toute la cétone halogénée est pesé puis, on lui ajoute la quantité correspondante de diméthylaniline et l'on chauffe à reflux pendant une demi-heure. La déchlorhydratation est parfois brutale ; on constate une séparation de chlorhydrate de diméthylaniline. Après refroidissement, on traite par de l'acide chlorhydrique dilué, on lave la couche cétonique avec une solution de bicarbonate de sodium et l'on rectifie.

Modification éventuelle. — Lorsque les hydrocarbures sont gazeux à la température ordinaire mais liquides vers 0° (cas des butylènes), il faut alors les dissoudre dans les chlorures d'acides refroidis vers — 15°. Ce mélange est réalisé dans une bouteille en verre pyrex très épais, le chlorure stannique est introduit enfermé dans une ampoule. On bouche solidement le flacon et l'on brise l'ampoule par agitation. L'opération est poursuivie comme ci-dessus.

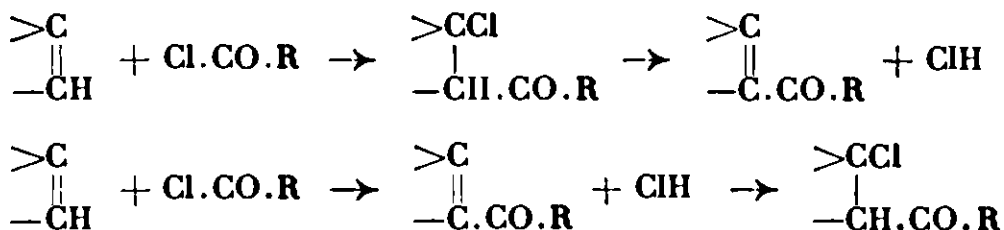
Influence de la nature du catalyseur sur le rendement. — Le chlorure de propionyle a été mis en réaction avec le triméthyléthylène dans les conditions indiquées précédemment, en présence de divers chlorures métalliques ; les rendements en cétone éthylénique $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ ont été les suivants :

Chlorure mercurique (2 g.)	0 0/0
— de zinc (5 g.)	16
— d'aluminium (5 g.)	13
— titanique (5 g.)	40
— stannique (5 g.)	60

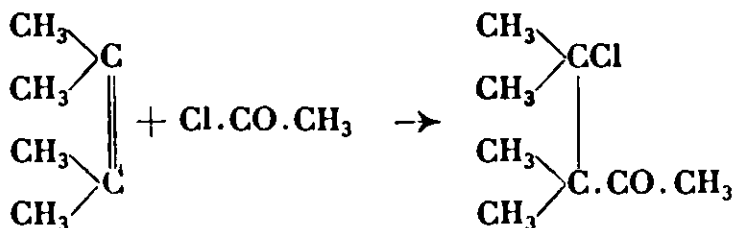
Le chlorure stannique est donc le meilleur catalyseur et, comme on pouvait le prévoir, le chlorure titanique vient immédiatement après.

Mécanisme de la réaction.

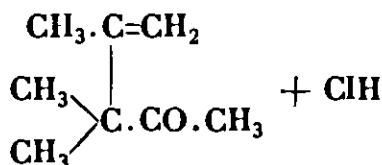
Deux mécanismes peuvent être admis : il peut y avoir *addition* du chlorure d'acide sur la double liaison ou *substitution* du radical acyle à un atome d'hydrogène ; ces deux réactions s'exprimant par les schémas suivants :



C'est la première hypothèse qui doit être adoptée car, contrairement aux expériences de Krapivin (*loc. cit.*), nous avons pu fixer le chlorure d'acétyle sur le tétraméthyléthylène, ce qui ne peut évidemment s'expliquer que par addition ; dans une première phase, nous avons, en effet, obtenu la *triméthyl-3.3.4-chloro-4-pentanon-2* :



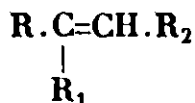
Celle-ci se déchlorhydrate ensuite en donnant la *triméthyl-3.3.4-pentène-4-one-2* :



La constitution de cette cétone β -éthylénique a été vérifiée par divers procédés ainsi que nous l'exposons plus loin (2^e mémoire).

Constitution des produits obtenus.

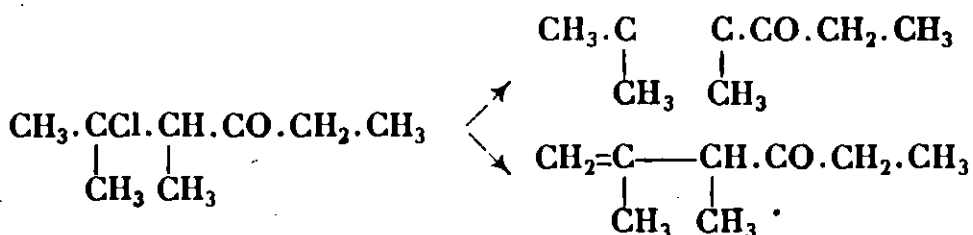
Avec un hydrocarbure éthylénique dissymétrique, il peut y avoir deux sens de fixation du chlorure d'acide ; on a admis jusqu'ici qu'avec les hydrocarbures du type :



l'atome de chlore se fixait sur l'atome de carbone le plus substitué et le radical acyle sur l'atome portant encore de l'hydrogène.

Nous avons vérifié que cette manière de voir était exacte; pour cela, nous avons soit comparé les cétones éthyléniques et leurs dérivés cristallisés avec les mêmes produits obtenus par d'autres voies ou bien comparé les cétones saturées obtenues par hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques avec les cétones saturées synthétiques, soit dégradé les cétones éthyléniques ou saturées par oxydation.

Mais, si la réaction d'addition d'un chlorure d'acide sur un hydrocarbure éthylénique ne fournit qu'une seule cétone β -chlorée, la déchlorhydratation de celle-ci peut, par contre, donner soit une cétone α -éthylénique, soit une cétone β -éthylénique. Considérons, par exemple, la *diméthyl-4.5-chloro-5-hexanone-8*, par perte d'acide chlorhydrique elle peut conduire aux deux cétones suivantes :

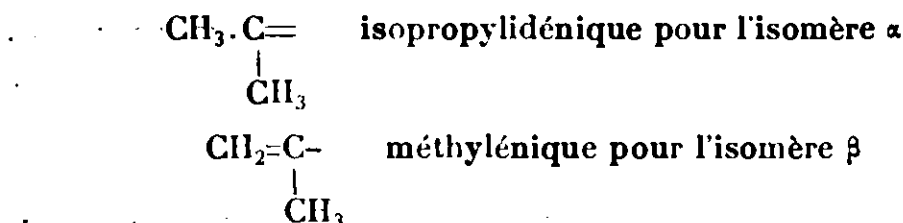


selon que l'atome d'hydrogène qui s'élimine sous forme d'acide chlorhydrique est pris en α ou en γ du groupement carbonyle.

Il est généralement admis que c'est l'atome d'hydrogène en α qui est le plus mobile; cependant, dans certains cas, nous avons constaté que les deux cétones éthyléniques isomères se formaient simultanément.

Ceci a été démontré par la séparation des semicarbazones; la nature de l'isomérisie ne peut être mise en doute du fait que, par hydrogénation catalytique, les deux cétones conduisent à la même cétone saturée et que, par exemple avec les deux isomères précédents, il ne peut être question de stéréoisomérisie.

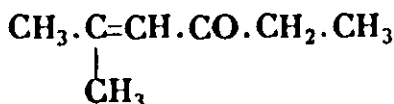
De plus, les cétones α - et β -éthyléniques préparées à partir du triméthyléthylène présentent des terminaisons de chaîne un peu spéciales :



Ces terminaisons rappellent celles des alcools terpéniques en $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$: le citronellol et le rhodinol.

Or, depuis les travaux de V. Grignard et J. Dœuvre (14) on sait doser par ozonolyse les terminaisons méthyléniques. Nous avons donc pu préciser quels étaient les isomères β -éthyléniques provenant des mélanges scindés au moyen de la semicarbazide.

La formation simultanée des cétones α - et β -éthyléniques, par déchlorhydratation des cétones β -chlorées, semble dépendre de la nature de la chaîne hydrocarbonée ; c'est ainsi que, si les produits résultant de l'action des chlorures d'acides sur le triméthyléthylène sont toujours des mélanges des deux formes, par contre, celui formé en traitant le méthyl-2-propène par le chlorure de propionyle est une espèce pure, c'est la *méthyl-5-hexène-4-one-8* :



On peut donc déduire que la présence d'une substitution hydrocarbonée en α du groupement carbonyle favorise la formation de l'isomère β -éthylénique.

Résultats.

Les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques utilisés ont été choisis de telle sorte que leur constitution soit indubitable, ce sont : l'heptène-1, le méthyl-2-propène-1, le méthyl-2-butène-2, le méthyl-2-hexène-2 et le diméthyl-2.3-butène-2.

Quant aux chlorures d'acides, ils ont été pris parmi les plus simples.

Le tableau suivant donne les rendements en cétones éthyléniques, après déchlorhydratation au moyen de la diméthylaniline :

Hydrocarbures	Chlorures d'acides	Cétones obtenues	Rendements
Heptène-1	Acétyle		non déterminé
Méthyl-2 propène-1	Propionyle	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	30 0/0
Méthyl-2 butène 2	Acétyle	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	53
— —	Propionyle	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$	60
— —	Isobutyryle	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	40
— —	Pivalyle	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	37
— —	Diéthylacétyle	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$	52
— —	Benzoyle	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$	40
Méthyl-2 hexène-2	Acétyle	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	65
— —	Propionyle	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	50
Diméthyl-2.3 butène-2	Acétyle	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$	30
Dichloro-1.2 éthène	Acétyle	pas de réaction	0
Chloro-3 propène-1	Acétyle	pas de réaction	0

On constate que les rendements en cétones éthyléniques ne dépassent pas, dans les cas les plus favorables, 65 0/0 de la théorie par rapport aux chlorures d'acides.

Quelle est l'influence de la structure des réactifs sur le rendement ? En ce qui concerne les hydrocarbures on peut dès à présent énoncer ce qui suit :

Les hydrocarbures du type $\text{R} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ comme l'heptène-1 réagissent énergiquement sur les chlorures d'acides mais, avec notre technique, il n'est pas possible d'isoler la cétone formée car celle-

ci se condense sous l'action des réactifs (acide chlorhydrique, chlorure d'acide et chlorure stannique).

Les hydrocarbures plus substitués $(R)_2C=CH_2$ comme l'isobutylène, $(R)_2C=CH.R$ comme le triméthyléthylène et $(R)_2C=C(R)_2$ comme le tétraméthylène, ne donnent plus lieu à la réaction secondaire signalée plus haut et le degré de substitution ne paraît exercer son effet qu'avec le tétraméthyléthyléthylène pour lequel on retrouve du chlorure d'acide non entré en réaction.

Quant à l'influence de la structure de l'acide elle paraît assez faible; en effet, pour un hydrocarbure donné, le triméthyléthylène par exemple, les rendements en cétone éthylénique oscillent entre 50 et 60 0/0 quand le chlorure d'acide est du type $R.CH_2.COCl$; ces rendements s'abaissent à 40 0/0 quand les chlorures d'acides sont ramifiés tels que $(R)_2CH.COCl$ et $(R)_3C.COCl$.

Conclusions.

La réaction d'addition des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques peut être réalisée sans précaution spéciale à condition de la catalyser par de petites quantités de chlorure stannique. Dans ces conditions, les rendements en cétones éthyléniques sont égaux et même supérieurs à ceux obtenus en suivant le mode opératoire de Krapin.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) KONDAKOW, *Bull. Soc. Chlm.*, 1892, 7, 576.
- (2) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1898, 19, 703.
- (3) KRAPIWIN, *Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou*, 1908, p. 1.
- (4) DARZENS, *C. R.*, 1910, 150, 707.
- (5) DARZENS et ROST, *C. R.*, 1910, 151, 758.
- (6) LANGLOIS, *C. R.*, 1919, 168, 1012.
- (7) NORRIS et COUCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 2331.
- (8) WIELAND et BETTAG, *Ber.*, 1922, 65, 2246.
- (9) SCHERING-KAHLEAUM, *E. P.*, décembre 1926, n° 282-412.
- (10) STEVENS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 450.
- (11) NENITZESCU et GAVAT, *Ann. Chem.*, 1935, 519, 260.
- (12) KENNER et STATHAM, *Ber.*, 1936, 69, 16.
- (13) CURIST et FUSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 895.
- (14) DREUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612.

(École de Chimie Industrielle et Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 36. — Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques, en présence de chlorure stannique, deuxième mémoire; par J. COLONGE et K. MOSTAFAVI.

(8.11.1938.)

Ce deuxième mémoire renferme la partie expérimentale de notre travail.

I. Action du chlorure de propionyle sur l'isobutylène.

Isobutylène. — L'alcool butylique tertiaire commercial (F. 25°) est déshydraté par chauffage avec l'acide sulfurique; pour cela, on place 111 g. d'alcool et 15 g. d'acide sulfurique pur dans un ballon surmonté d'une colonne à rétrogradateur; celle-ci est suivie d'un réfrigérant descendant, d'un récepteur et de tubes desséchants à potasse en fragments et à chlorure de calcium granulé; la distillation est conduite lentement, le gaz se rend dans le récipient à condensation refroidi vers -15°. Le rendement atteint 85 à 90 0/0 de la théorie.

Condensation. — Dans une fiole Pyrex à parois épaisses, bouchée émeri et munie d'un dispositif de serrage du bouchon, on place 46 g. de chlorure de propionyle; le récipient taré est refroidi par un mélange glace-sel et l'on fait arriver l'isobutylène dans le liquide; une seconde pesée indique le poids d'hydrocarbure, poids qui doit osciller entre 42 g. et 56 g. On introduit rapidement 5 g. de chlorure stannique enfermé dans une ampoule scellée, on bouche solidement et l'on brise l'ampoule par agitation, la fiole étant toujours dans le mélange réfrigérant; on abandonne ensuite à la température ordinaire pendant quelques heures. On termine en suivant le procédé indiqué dans le premier mémoire; rendement en cétone éthylénique 30 0/0.

Méthyl-5 hexène-4 one-3, $C_7H_{12}O$



L'étude du produit obtenu montre qu'il n'est constitué que par une seule espèce chimique; liquide incolore mobile, d'odeur agréable :

$E_{700} = 147^{\circ}-148^{\circ}$; $d_4^{15} = 0,859$; $n_D^{15} = 1,4496$ R. M. observé 35,00; calculé 34,07; $EM_D = 0,93$

L'exaltation de la réfraction moléculaire est du même ordre de grandeur que celle signalée par v. Auwers et Eisenlohr (1) pour la pentène-3-one-2.

Analyse	Trouvé	C 70,05	H 10,81	Calculé pour $C_7H_{12}O$	C 75,00	H 10,71
---------	--------	---------	---------	---------------------------	---------	---------

Semicarbazone. — Obtenue avec un rendement de 90 0/0; elle fond à 163° après cristallisation dans l'alcool éthylique à 50° G. L.

Analyse	Trouvé	N 25,14	Calculé pour $C_7H_{12}ON_2$	24,85
---------	--------	---------	------------------------------	-------

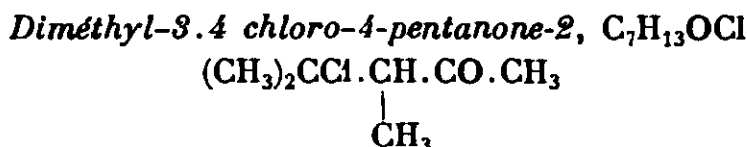
Notons que la méthyl-5-hexène-4-one-3 a déjà été obtenue par Blaise et Maire (2) par action du chlorure de diméthylacryle sur l'iodure de zinc-éthyle et par Tauno Voitila (3) parmi les produits de déshydratation des hydroxycétones formées en condensant un mélange de diméthylcétone et de méthyléthylcétone par la baryte.

II. Action du chlorure d'acétyle sur le triméthyléthylène.

Triméthyléthylène. — Cet hydrocarbure a été préparé par déshydratation de l'alcool amylique tertiaire, opération maintes fois signalée (4). Sherill et Walter (5) observent la formation simultanée de méthyl-2-butène-1; il n'y a cependant pas lieu de s'inquiéter de cette isomérisation car, outre sa faible proportion, la différence des points d'ébullition des deux hydrocarbures est suffisante pour permettre une séparation efficace. Le procédé suivant fournit un produit bouillant presque totalement à 38° :

Dans un ballon muni d'une colonne à rétrogradateur, on place 400 g. d'alcool amylique commercial (Eb. : 101-103°) et 60 cm³ d'acide phosphorique à 85 0/0; on distille d'abord très lentement puis plus rapidement, en évitant que le thermomètre placé en haut de la colonne indique une température supérieure à 37°. Le distillat est décanté, séché et rectifié; le triméthyléthylène est recueilli entre 37° et 39°; rendement 90 0/0 de la théorie.

Condensation. — L'action du chlorure d'acétyle sur le triméthyléthylène, en présence de doses massives de chlorure d'aluminium, a été réalisée par divers auteurs (6). Voici nos propres résultats :



On condense 78,5 g. de chlorure d'acétyle avec 105 g. de triméthyléthylène sous l'influence de 10 g. de Cl₄Sn. Après hydrolyse, la fraction cétonique est séchée sur sulfate de sodium puis rectifiée; on a :

1. < 45°/60 mm.....	11 g.	2. 45°/60 à 55°/16 mm....	11 g.
3. 55°/16 mm. à 64°/14 mm. ...	62 g.	4. Résidu	4 g.

La fraction 3 est considérée comme cétone β-chlorée, le rendement s'élève à 42 0/0 de la théorie. On rectifie une seconde fois en recueillant entre 60° et 64° sous 14 mm.

$$E_{14} = 60-64^\circ; d_4^{16} = 0,387; n_D^{16} = 1,4440 \quad \text{R. M. observé } 39,9; \text{ calculé } 39,4$$

Analyse Trouvé Cl 0/0 22 Calculé pour C₇H₁₃OCl 23,9

La déchlorhydratation de cette cétone β-chlorée au moyen de la diméthylaniline conduit à un mélange des cétones α- et β-éthyléniques.

Déchlorhydratation. — Le produit de l'action de 118 g. de chlorure d'acétyle sur 140 g. de triméthyléthylène est hydrolysé puis distillé jusqu'à 40° sous 30 mm. pour enlever l'hydrocarbure éthylénique en excès et le chlorure d'amylique tertiaire. Le résidu (150 g.) est traité par 125 g. de diméthylaniline, à reflux, pendant 30 minutes. Par rectification on obtient 90 g. de cétone éthylénique brute bouillant entre 144° et 150°; rendement 53,5 0/0.

Action de la semicarbazide. — On ajoute 37 g. de cétone brute à une solution de 33 g. d'acétate de sodium et de 43 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 130 cm³ d'eau ; il faut 100 cmc. d'alcool ordinaire pour obtenir une liqueur homogène. Après 48 h. de repos, on essore et sèche à l'air, on obtient ainsi 38 g. de semicarbazone A brute fondant vers 190°.

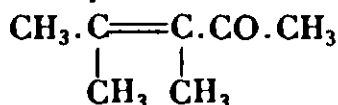
Les eaux-mères sont traitées par 300 cm³ d'eau ; après 48 h. de repos, on essore et sèche ; on a 10 g. de semicarbazone B brute fondant vers 112°.

Le rendement total en semicarbazones est de 86 0/0 de la théorie les proportions de chacune d'elles sont approximativement 80 0/0 de A et 20 0/0 de B.

Après cristallisation dans l'alcool ordinaire, le produit A fond à 199-200°, tandis que le produit B est purifié dans l'alcool à 15° G. L. et fond à 112-114°.

Régénération des cétones. — Les semicarbazones sont hydrolysées par une solution d'acide oxalique à 20 0/0.

Diméthyl-3.4 pentène-3-one-2, C₇H₁₂O



La semicarbazone A fournit un liquide incolore bouillant à 146-147°.

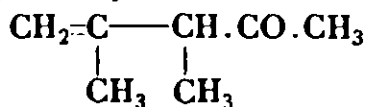
$$d_4^{14} = 0,872 ; n_D^{14} = 1,4506 ; \text{R. M. observé } 34,55 ; \text{calculé } 34,07$$

Analyse Trouvé C 74,83 H 10,85 Calculé pour C₇H₁₂O C 75,0 H 10,7

Semicarbazone, F. 199-200°.

Analyse Trouvé C 56,8 H 9,4 N 24,5 Calculé pour C₈H₁₃ON₃ C 56,8 H 8,87 N 24,85

Diméthyl-3.4 pentène-4 one-2, C₇H₁₂O



La semicarbazone B fournit un liquide incolore, bouillant entre 140° et 144° ; mais la faible quantité obtenue n'a pas permis une étude plus avancée.

Semicarbazone, F. 112-114°.

Analyse Trouvé C 56,2 H 9,0 N 25,05 Calculé pour C₈H₁₃ON₃ C 56,8 H 8,87 N 24,85

Oxydation hypobromique de la cétone éthylénique brute. — Puisque la diméthyl-3.4 pentène-3 one-2 domine dans le mélange, l'oxydation par l'hypobromite de sodium doit donner principalement l'acide $\alpha.\beta.\beta$ -triméthylacrylique, c'est ce que nous avons constaté.

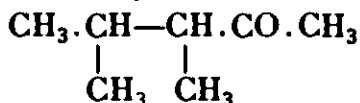
On dissout 50 g. de brome dans un mélange de 200 cm³ de lessive de soude à 30 0/0 et de 400 cmc. d'eau ; on ajoute aussitôt 10 g. du mélange des cétones éthyléniques et l'on agite énergiquement tout en refroidissant sous un courant d'eau ; après décoloration complète de la liqueur, on décante ; la couche aqueuse est

chauffée au bain-marie pendant 15 minutes; on refroidit et l'on acidifie par 200 cm³ d'acide chlorhydrique commercial; les aiguilles précipitées sont recueillies et séchées à l'air; poids 4 g.; F. 70°.

En épuisant 2 fois les eaux-mères par 50 cm³ d'éther, on récupère 1 g. d'acide fondant aussi à 70°; le rendement total en acide est donc de 50 0/0 de la théorie.

Après cristallisation dans l'eau (70 cm³), l'acide pur fond à 71°, point de fusion indiqué par divers auteurs, en particulier par Bardhan (7) qui en a fait la synthèse.

Diméthyl-3.4 pentanone-2, C₇H₁₄O



L'hydrogénation catalytique sur le noir de platine du mélange des cétones éthyléniques conduit à cette seule cétone saturée.

$$E_{760} = 136^\circ - 138^\circ; d_4^{14} = 0,825; n_D^{14} = 1,4129 \quad \text{R. M. observé } 34,45; \text{ calculé } 34,53$$

Cette cétone a déjà été préparée de diverses façons: van Ram-bourgh (8) et Willstaetter et Hatt (9) saponifient le méthylisopropyl-acétylacétate d'éthyle, Nenitzescu et Chicos (10) traitent le pentane normal par le chlorure d'acétyle en présence de chlorure d'aluminium.

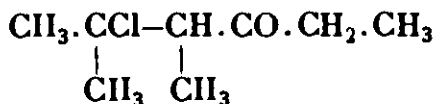
Semicarbazone. — Elle s'obtient avec un rendement de 84 0/0 de la théorie. Après cristallisation dans l'alcool éthylique à 40° G.L., elle fond à 113°.

$$\text{Analyse} \quad \text{Trouvé} \quad \text{N } 24,95 \quad \text{Calculé pour } \text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}_2 \quad 24,56$$

Ozonolyse des semicarbazones. — En utilisant la technique donnée par J. Dœuvre (11), la semicarbazone A, donc celle de la cétone ayant la terminaison isopropylidénique, a montré 0 0/0 de groupement méthylénique terminal; par contre, la semicarbazone B, donc celle de la cétone à terminaison méthylénique, en a donné 50 0/0 environ. Il faut admettre qu'au cours de l'ozonolyse de la semicarbazone B, il y a déplacement partiel de la double liaison, car la méthode donne habituellement des résultats approchant de la théorie (*).

III. Action du chlorure de propionyle sur le triméthyléthylène.

Diméthyl-4.5 chloro-5 hexanone-3, C₈H₁₅OCl



La technique déjà indiquée conduit, avec un rendement de 57 0/0 de la théorie, à un liquide incolore bouillant entre 74° et 78° sous 17 mm.; $d_4^{16} = 0,975$.

(*) Nous remercions bien sincèrement M. J. Dœuvre qui a mis à notre disposition son appareillage et sa compétence.

Analyse Trouvé Cl 20 Calculé pour $C_6H_{13}OCl$ 21,8

Déchlorhydratation. — Le produit de la réaction de 46 g. de chlorure de propionyle sur 70 g. de triméthyléthylène est d'abord distillé sous vide pour chasser les fractions de tête, puis il est traité par la diméthylaniline. On obtient finalement la cétone éthylénique brute bouillant entre 159° et 166° sous la pression normale; rendement 60 0/0 de la théorie.

Action de la semicarbazide. — A la solution de 138 g. d'acétate de sodium et de 143 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 600 cmc. d'eau, on ajoute 189 g. de cétone brute précédente et 775 cmc. d'alcool ordinaire. Après 24 heures de repos, les cristaux sont essorés, lavés avec 100 cmc. d'eau et séchés; poids 131 g.; point de fusion vers 200°; c'est la semicarbazone A.

Les eaux-mères sont traitées par les eaux de lavage et par 1500 cmc. d'eau, après huit jours de repos à une température inférieure à 10°, on essore; la semicarbazone B est lavée et séchée; poids 115 g.; point de fusion vers 110°.

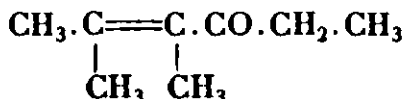
Le rendement total en semicarbazones est de 90 0/0 environ de la théorie; les proportions de chacune d'elles sont de 53 0/0 et 47 0/0.

La semicarbazone A est purifiée par cristallisation dans l'alcool ordinaire; après étuvage à 70° elle fond à 209° (n. corr.).

La semicarbazone B est purifiée par cristallisation dans l'alcool à 20° G. L.; après étuvage à 60° elle fond à 108°-110°.

Régénération des cétones. — Les semicarbazones sont hydrolysées par une solution d'acide oxalique à 20 0/0.

Diméthyl-4.5 hexène-4 one-3, $C_8H_{14}O$



La semicarbazone A fournit cette cétone qui est un liquide incolore bouillant à 164-166° sous 750 mm.

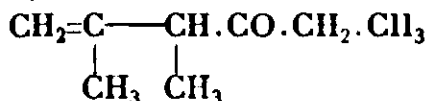
$d_4^{13} = 0,872$; $n_D^{13} 1,4535$; R. M. observé 39,08; calculé 38,68

Analyse Trouvé C 76,05 H 11,35 Calculé pour $C_8H_{14}O$ C 76,19 H 11,11

Semicarbazone, F. 209°.

Analyse Trouvé C 58,7 H 9,3 N 23,0 Calculé pour $C_8H_{17}ON_3$ C 59,0 H 9,28 N 22,95

Diméthyl-4.5 hexène-5 one-3, $C_8H_{14}O$



La semicarbazone B conduit par hydrolyse à un liquide qui, fractionné, a donné 60 0/0 distillant entre 158° et 162° et 40 0/0 distillant entre 162° et 166°. La première fraction est constituée par la cétone β -éthylénique :

$E_{750} = 158-162^\circ$; $d_4^{13} = 0,862$; $n_D^{13} = 1,4450$ R. M. observé 38,9; calculé 38,68

Semicarbazone, F. 108-110°.

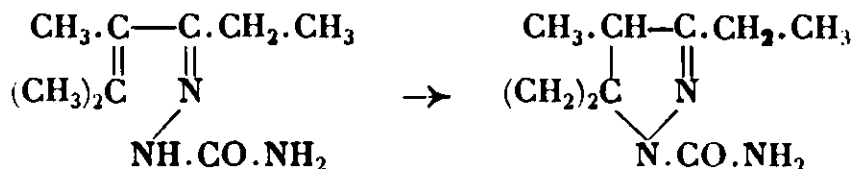
Analyse Trouvé C 58,1 H 9,3 N 23,1 Calculé pour $C_{10}H_{17}ON_3$ C 59,0 H 9,28 N 22,95

La deuxième fraction contient surtout la cétone α -éthylénique ainsi que le prouve l'action de la semicarbazide qui fournit la semicarbazone fondant à 209°.

Il est donc difficile d'obtenir la cétone β -éthylénique pure car elle paraît s'isomériser au cours de sa libération.

Semicarbazones des cétones régénérées.

La *diméthyl-4.5 hexène-4 one-3* redonne la semicarbazone A fondant à 209° et une petite quantité d'une substance fondant vers 130°; cette dernière ne paraît pas hydrolysable, c'est peut-être la carbamyl-pyrazoline résultant de la cyclisation de la semicarbazone :



elle possède, en effet, la même composition.

Analyse Trouvé N 23,2 Calculé pour $C_{10}H_{17}ON_3$ 22,95

La *diméthyl-4.5 hexène-5 one-3* (Eb : 158-162)°, traitée par la semicarbazide, a donné pour 6,3 g. de produit mis en œuvre :

a) Un précipité B₁ pesant 5 g., fondant entre 140° et 170°.

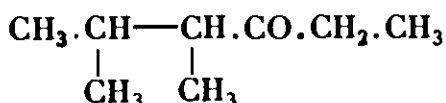
b) Par dilution des eaux-mères, un précipité B₂; pesant 2,3 g. et fondant vers 108° après purification.

Le précipité B₁ est malaxé avec de l'alcool froid à 50° G. L.; il laisse une partie insoluble B'₁ pesant 3 g. et fondant à 209° après purification; la solution alcoolique est reprecipitée par l'eau et donne une substance B''₁ fondant vers 130°.

Il faut conclure que la cétone β -éthylénique s'isomérisé en cétone α -éthylénique au cours des traitements de formation et d'hydrolyse de la semicarbazone B.

Ozonolyse des semicarbazones. — La semicarbazone A montre 0 0/0 de groupement méthylénique terminal; par contre, la semicarbazone B en donne 50 0/0 environ. Ceci suffit à prouver que le produit A correspond à la cétone α -éthylénique et le produit B à la cétone β -éthylénique.

Hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques. — Nous avons hydrogéné sur noir de platine la cétone α -éthylénique régénérée, la cétone β -éthylénique régénérée et le mélange brut. Dans les 3 cas, la même cétone saturée a été obtenue.

Diméthyl-4.5 hexanone-3, $C_8H_{16}O$ 

Liquide incolore, $E_{b_{730}}$: 154-153°; $d_4^{19} = 0,826$; $n_D^{19} = 1,4153$; R. M. observé 38,83; calculé 39,15.

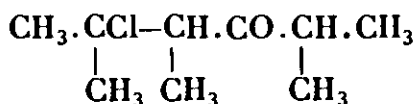
Analyse Trouvé C 74,8 H 12,65 Calculé pour $C_8H_{16}O$ C 75,0 H 12,5

Semicarbazone. — Obtenue avec un rendement de 90 0/0, elle fond à 98° après cristallisation dans l'éther de pétrole (50-60°).

Analyse Trouvé N 23,08 Calculé pour $C_8H_{14}ON_2$ 22,7

IV. Action du chlorure d'isobutyryle sur le triméthyléthylène.

Chlorure d'isobutyryle. — Ce réactif a été préparé soit par action du chlorure de thionyle sur l'acide isobutyrique, soit par action de l'oxychlorure de phosphore sur l'isobutyrate de sodium (12).

Triméthyl-2.4.5 chloro-5 hexanone-3, $C_9H_{17}OCl$ 

Liquide incolore, libérant peu à peu de l'acide chlorhydrique; $E_{b_{14}}$: 74-79°.

Trouvé Cl 19,05 Calculé pour $C_9H_{17}OCl$ 20,1

Déchlorhydratation. — Le traitement de la cétone β -chlorée précédente par la diméthylaniline fournit la cétone éthylénique brute (mélange des deux isomères α - et β -); liquide incolore, bouillant à 167-174° sous 755 mm.; rendement 40 0/0 de la théorie; $d_4^{19} = 0,853$.

Action de la semicarbazide. — On traite 7 g. de la cétone brute précédente par une solution de 5 g. d'acétate de sodium et de 6 g. de chlorhydrate de semicarbazide dans 20 cm³ d'eau; on ajoute 30 cm³ d'alcool ordinaire pour obtenir une liqueur homogène. Après 3 jours de repos, on dilue de 200 cm³ d'eau; une huile se rassemble, elle cristallise partiellement; on essore et l'on obtient 3 g. de semicarbazone A; rendement 30 0/0 de la théorie. Après cristallisation dans l'alcool méthylique à 50° G. L., cette semicarbazone fond à 190° (bain de mercure) en se sublimant et à 188° (tube capillaire scellé).

Analyse Trouvé N 21,3 Calculé pour $C_{10}H_{16}ON_2$ 21,3

L'ozonolyse de cette substance montre 0 0/0 de groupement méthylénique terminal; ceci conduit à admettre que nous sommes

en présence de la *semicarbazone de la triméthyl-2.4.5 hexène-4 one-3*.

L'huile résiduaire, après séparation des cristaux précédents, est abandonnée au contact des eaux-mères pendant deux mois; une certaine quantité de cristaux apparaît, ce qui donne après essorage 2,5 g. de semicarbazone B fondant à 111-110° après purification dans l'eau alcoolisée.

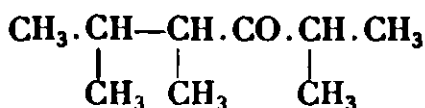
Analyse Trouvé N 20,96 Calculé pour $C_{10}H_{18}ON_2$ 21,3

Cette *semicarbazone* est celle de la *triméthyl-2.4.-5 hexène-5 one-3*.

Hydrogénation catalytique du mélange des cétones éthyléniques. — L'hydrogénation de 32 g. du mélange a utilisé 4¹/₈ d'hydrogène (théorie 5¹/₄); la fixation des 2 premiers litres (35 0/0 environ) est rapide (15 minutes), puis la vitesse d'hydrogénation baisse rapidement et l'opération dure 5 heures.

Après rectification, on obtient la cétone saturée.

Triméthyl-2.4.5 hexanone-3, $C_9H_{18}O$



Liquide incolore; Eb_{760} : 162-166°; $d_4^{19} = 0,824$; $n_D^{19} = 1,4200$; R. M. observé 43,6; calculé 43,77. Nous n'avons pas obtenu de semicarbazone.

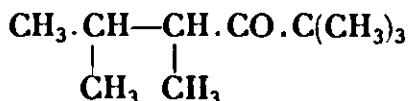
V. Action du chlorure de pivaloyle sur le triméthyléthylène.

Chlorure de pyvaloyle. — L'action de l'oxychlorure de phosphore sur le pivalate de sodium est réalisée de la façon suivante : on ajoute 150 g. d'oxychlorure à 230 g. de sel desséché à 130°; le mélange est chauffé à reflux pendant 2 heures; on laisse refroidir, on mélange intimement avec une baguette de verre et l'on distille au bain d'huile sous vide de 50 mm. Le distillat est bouilli avec un peu de pivalate de sodium et rectifié; on obtient 145 g. (65 0/0 de la théorie) de chlorure bouillant à 105-106°.

Condensation. — Le produit résultant de l'action de 80 g. de chlorure de pivaloyle sur 85 g. de triméthyléthylène, en présence de 7 g. de Cl_4Sn , est déchlorhydraté par la diméthylaniline; on obtient finalement 38 g. de cétone éthylénique brute bouillant entre 169° et 174°; $d_4^{16} = 0,845$; rendement 37 0/0.

Ce produit est constitué très certainement par le mélange des deux cétones α - et β -éthyléniques; nous n'avons pas pu obtenir de semicarbazone.

Analyse Trouvé C 77,74 H 11,85 Calculé pour $C_{10}H_{18}O$ C 77,92 H 11,68

Tétraméthyl-2.2.4.5 hexanone-3, $C_{10}H_{20}O$ 

On hydrogène catalytiquement le produit précédent; 31 g. ont fixé 4 l. d'hydrogène en 40 minutes (théorie 4¹,7); après rectification on obtient la cétone saturée.

$E_{700} = 172^\circ - 175^\circ$; $d_4^{16} = 0,832$; $n_D^{20} = 1,4275$ R. M. observé 48,2; calculé 48,4

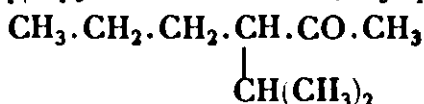
Analyse Trouvé C 76,54 H 12,81 Calculé pour $C_{10}H_{20}O$ C 76,92 H 12,82

Ni l'oxime, ni la semicarbazone ne se sont formées.

VI. Action du chlorure d'acétyle sur le méthyl-2 hexène-2.

Méthyl-2 hexène-2. — Le méthyl-2 hexanol-2, obtenu par action du bromure de butylmagnésium sur l'acétone, est déshydraté par distillation en présence de traces d'iode comme l'ont déjà fait Edgar, Calingaert et Marker (13). Après dessiccation sur chlorure de calcium, on rectifie et l'on recueille l'hydrocarbure entre 94° et 95°; rendement 70 0/0.

Condensation. — En appliquant la technique générale décrite, on obtient la cétone éthylénique brute bouillant à 70-73° sous 13 mm.; rendement 65 0/0 de la théorie; l'action de la semicarbazone sur ce produit ne fournit pas de dérivé cristallisé.

Isopropyl-3 hexanone-2, $C_9H_{18}O$ 

L'hydrogénation catalytique du produit précédent conduit à cette cétone saturée.

$E_{744} = 172^\circ - 173^\circ$; $d_4^{20} = 0,826$; $n_D^{20} = 1,4214$; R. M. observé 43,63; calculé 43,77

Analyse Trouvé C 76,04 H 12,99 Calculé pour $C_9H_{18}O$ C 76,05 H 12,67

Semicarbazone. — Elle se forme lentement, avec un rendement de 60 0/0 de la théorie. Après dissolution dans l'éther de pétrole (80-95°), précipitation à froid par addition d'éther de pétrole (20-30°) et étuvage à 70°, on obtient des cristaux fondant à 129-130°.

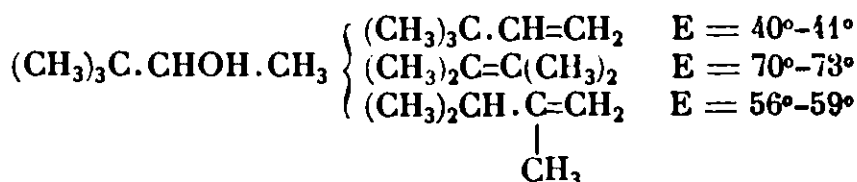
Analyse Trouvé N 21,36 Calculé pour $C_{10}H_{18}ON_2$ 21,10

VII. Action du chlorure d'acétyle sur le tétraméthyléthylène.

Tétraméthyléthylène. — Pour préparer cet hydrocarbure nous avons déshydraté soit l'alcool pinacolique, soit le diméthylisopropylcarbinol.

Divers auteurs (14 et 15) ont indiqué que l'alcool pinacolique conduisait, par suite d'une transposition rétropinacolique, à un

mélange de *t*-butyléthylène, de tétraméthyléthylène et de méthylisopropyléthylène asymétrique :



Les écarts existant entre les points d'ébullition des 3 hydrocarbures sont assez importants pour qu'on puisse entreprendre une séparation par distillation. Nous avons opéré comme il suit : dans un ballon muni d'une colonne à rétrogradateur, on place 170 g. d'alcool pinacolique et 60 g. d'acide phosphorique à 85 0/0 ; on distille lentement, l'hydrocarbure passe en hydrodistillation entre 65 et 72°. Le distillat est décanté, séché et rectifié ; on obtient 90 g. de tétraméthyléthylène distillant entre 69 et 73° ; rendement 64 0/0.

En ce qui concerne la déshydratation du diméthylisopropylcarbinol, signalons les travaux de Reformatsky et Plesconossow (16), de Delacre (17), de Lindner (18) et d'Earl (19) qui utilisent l'acide sulfurique ; de Kishner et Chonin (20) et Schurmann et Boord (21) qui utilisent l'acide oxalique : ces derniers signalent qu'il se forme 4 p. de tétraméthyléthylène contre 1 p. de méthylisopropyléthylène ; enfin, Langhlin, Nash et Whitmore (22) emploient l'acide naphthalène sulfonique qui conduirait à 5 p. de tétraméthyléthylène pour 7 p. de son isomère.

Nous avons employé l'iode comme catalyseur de déshydratation selon le procédé de Hilbert (23) ; le rendement est de 71 0/0 en hydrocarbure bouillant entre 69° et 73°.

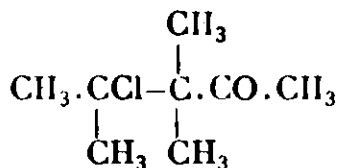
Condensation. — Le mélange de 39 g. de chlorure d'acétyle et de 63 g. de tétraméthyléthylène est additionné de 3 g. de Cl_4Sn ; on refroidit extérieurement pour que la température ne s'élève pas au-dessus de 55° ; après traitement habituel, on obtient par distillation sous vide les fractions suivantes :

1. 20°/100 mm. à 50°/35 mm....	24 g.	2. 50°/35 mm. à 77°/30 mm....	6 g.
3. 77°/30 mm. à 91°/30 mm....	26 g.	4. Résidu.....	2 g.

La fraction 1 est rectifiée sous la pression normale, elle donne 15 g. d'un liquide bouillant entre 110° et 118° ; c'est le *diméthyl-2.3 chloro-2 butane* formé par addition d'acide chlorhydrique sur le tétraméthyléthylène.

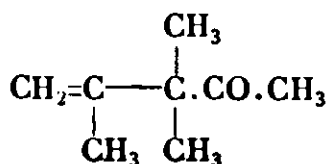
La fraction 3 cristallise au cours de la distillation ; les cristaux sont essorés ; ils fondent vers 82° en donnant un liquide incolore très volatil.

Triméthyl-3.3.4 chloro-4 pentanone-2, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCl}$



Cristaux incolores, à forte tension de vapeur ; Eb_{30} : 90° ; F. 82°.

Analyse Trouvé Cl 20,7 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{OCl}$ 21,84

Triméthyl-3.3.4 pentène-4 one-2, $C_8H_{14}O$ 

La condensation, faite sur les mêmes quantités que ci-dessus, donne par déchlorhydratation 19 g. de cétone bouillant entre 147° et 152°; rendement 30 0/0.

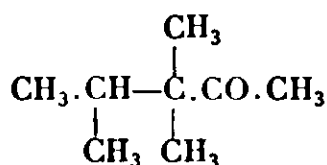
Régénérée de sa semicarbazone, elle possède les constantes suivantes :

$$E_{733} = 151^\circ; d_4^{16,5} = 0,861; n_D^{16,5} = 1,4377 \quad \text{R. M. observé } 38,40; \text{ calculé } 38,68$$

Semicarbazone. — Elle s'obtient avec un rendement de 90 0/0 de la théorie; par cristallisation dans l'eau alcoolisée, elle fond à 152° (bain de mercure) et à 157° (tube capillaire).

$$\text{Analyse} \quad \text{Trouvé} \quad \text{N } 23,19 \quad \text{Calculé pour } C_9H_{17}ON_3 \quad 22,95$$

Par *ozonolyse*, cette semicarbazone montre 95 0/0 de groupement méthylénique terminal; ici, le déplacement de la double liaison n'étant pas possible, la méthode de dosage donne une valeur presque théorique.

Triméthyl-3.3.4 pentanone-2, $C_8H_{16}O$ 

Cette cétone saturée s'obtient par hydrogénation catalytique de la cétone précédente sur noir de platine. Ses constantes sont :

$$E_{733} = 152^\circ-154^\circ; d_4^{16,5} = 0,845; n_D^{16,5} = 1,4248 \quad \text{R. M. observé } 38,7; \text{ calculé } 39,1$$

Semicarbazone. — Elle fond à 150° après cristallisation dans l'alcool à 30° G. L.

$$\text{Analyse} \quad \text{Trouvé} \quad \text{N } 23,1 \quad \text{Calculé pour } C_9H_{19}ON_3 \quad 22,7$$

Remarquons que cette cétone saturée a déjà été obtenue par Locquin et Leers (24) en déshydratant le triméthyl-2.3.4 pentane-diol-2.3 et aussi par Whitmore et Langhlin (25) en déshydratant le tétraméthyl-2.2.3.4 pentanol-3 et oxydant par l'ozone l'hydrocarbure formé.

La densité élevée ($d_4^{16,5} = 0,845$) de cette cétone saturée est à noter; Leers (26) indique $d_4^n = 0,856$.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) V. AUWERS et EISENLOER, *J. prakt. Chem.*, 1910, 190, 124.
- (2) BLAISE et MAIRE, *Ann. Chim.*, 1908, 15, 571.
- (3) TAUNO VOITILA, *C.*, 1987, 1, 4629.
- (4) K. MOSTAFAVI, Thèse Lyon, 1938, p. 36.
- (5) SHERILL et WALTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 742.
- (6) K. MOSTAFAVI, Thèse Lyon, 1938, p. 53.
- (7) BARDHAN, *Chem. Soc.*, 1928, p. 2614.
- (8) VAN ROMBURG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1886, 5, 233.
- (9) WILLSTÄTTER et HATT, *Ann. Chem.*, 1919, 418, 152.
- (10) NENITZESCU et CHICOS, *Ber.*, 1935, 68, 1586.
- (11) J. DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612.
- (12) MICHAEL, *Ber.*, 1901, 34, 4054.
- (13) EDOAR, CALINOART et MARKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1483.
- (14) ZELINSKY et ZELIKOW, *Ber.*, 1901, 34, 3250.
- (15) HICKINBOTTOM, *Chem. Soc.*, 1935, p. 2282.
- (16) REFORMATSKY et PLESCHONOSOW, *Ber.*, 1895, 28, 2841.
- (17) DELACRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 35, 814.
- (18) LINDNER, *Monatsh. Chem.*, 1911, 32, 421.
- (19) EARL, *C.*, 1929, 1, 863.
- (20) KISHNER et CHONUN, *C.*, 1914, 1, 1496.
- (21) SCHURMANN et BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4930.
- (22) LANOHLIN, NASH et WHITMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1395.
- (23) HIEBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, 37, 1755.
- (24) LOCQUIN et LEERS, *C. R.*, 1924, 179, 55.
- (25) WHITMORE et LANGHLIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 3755.
- (26) LEERS, Thèse Lyon, 1925, p. 58.

(Ecole de Chimie Industrielle et Faculté des Sciences de Lyon.)

**N° 37. — Etude des cétooses. II. Structure de l' α -D-tagatose ;
par M^{me} Yvonne KHOUVINE et MM. Georges ARRAGON
et Yoshinori TOMODA.**

(10.11.1938.)

1° Nous avons montré que les solutions aqueuses de D-tagatose ont de la mutarotation et que le D-tagatose cristallisé est de la forme α ;

2° Nous avons préparé le pentaacétyl- α -D-tagatoside, l' α -D-méthyltagatoside, le tétraacétyl- α -D-méthyltagatoside, les tétraméthyl-méthyltagatosides α et β et le tétraméthyl- α -D-tagatose ;

3° Nous avons montré que l'oxydation nitrique du tétraméthyl- α -D-méthyltagatoside donne de l'acide D-diméthoxysuccinique et de l'acide D-arabotriméthoxyglutarique. L' α -D-tagatose et ses dérivés α ont donc une structure pyranique ;

4° Le spectre Raman du tétraméthyl- α -D-méthyltagatoside n'a pas de raies dues à des liaisons C=O. Les spectres dans l'ultra-violet du tagatose pentaacétylé ou des sirops incristallisables n'ont pas de bande d'absorption vers 2.800 Å. La structure cyclique de l' α -D-tagatose est plus stable que celle de l' α -D-sorbose.

Avant les travaux de T. Reichstein sur le diacétone-tagatose, le *d*-tagatose s'obtenait avec beaucoup de difficultés par épimérisation alcaline suivant les méthodes de Lobry de Bruyn ou de Nef(1) et, vraisemblablement, il n'avait jamais été obtenu très pur. On croyait que le *d*-tagatose était un des rares représentants des cétooses sans mutarotation et on savait très peu de chose sur sa structure. Hudson, par un raisonnement analogue à celui qu'il a fait pour le sorbose a dit que le tagatose est furanique, mais, comme pour le sorbose, le raisonnement de Hudson n'entraîne pas la conviction.

La préparation du *d*-tagatose étant devenue plus facile nous avons voulu étudier sa structure par les méthodes d'Irvine et de Haworth. Nous avons préparé le *d*-tagatose par épimérisation de l' α -*d*-galactose dans la pyridine sèche, d'après les méthodes de H. O. L. Fischer et de Danilow, en suivant la technique de T. Reichstein. Après fermentation du galactose non récupéré, nous avons obtenu dans l'alcool des cristaux de *d*-tagatose de point de fusion au bloc Maquenne + 162° et de pouvoir rotatoire $[\alpha]_{578}^{20} = -3^{\circ},9$ après mutarotation.

Si l'on dissout, par exemple, 0,413 g. de *d*-tagatose dans 15 cm³ d'eau, on lit : ($\lambda = 578$, $t = 20^{\circ}$, $l = 4$).

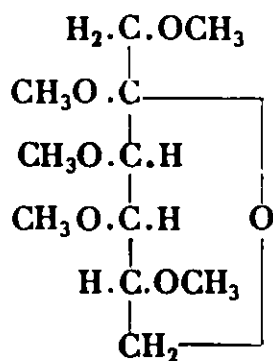
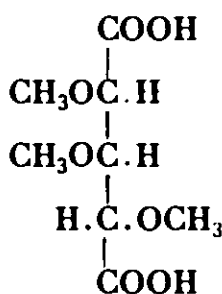
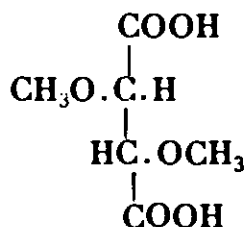
Temps (minutes)...	5	8	11	15	20-22-25
Déviation.....	+ 0°,09	- 0°,10	- 0°,23	- 0°,28	- 0°,43

Avant de conclure d'une manière certaine à la mutarotation du *d*-tagatose, nous nous sommes assurés qu'elle n'est pas imputable à de l' α -*d*-galactose non fermenté : l' α -*d*-galactose en solution dans l'eau de levure peptonée, avec ou sans tagatose, est entièrement détruit par la race de levure que nous avons utilisée ; le traitement du tagatose par l'eau de brome ne change pas son pouvoir rotatoire, stable après une vingtaine de minutes ; l'hydrolyse du méthyltagatoside donne du tagatose qui présente le phénomène de la mutarotation ; enfin, le tagatose ne titre pas plus à l'iode que le β -*d*-fructose ou les α -*d*- ou *l*-sorbose. Quel que soit, en outre, le solvant employé pour les cristallisations (OH₂, CH₃OH, C₂H₅OH, acétone), le *d*-tagatose a toujours de la mutarotation.

D'après la variation de son pouvoir rotatoire et selon la nomenclature de Hudson, nous avons obtenu l' α -*d*-tagatose.

Pour étudier sa structure, nous avons préparé l' α -*d*-méthyltagatoside et le tétraméthyl- α *d*-méthyltagatoside et nous avons oxydé ce dernier par NO₃H fumant ($d = 1,49$). L'oxydation nous a donné des acides *l*-diméthoxysuccinique et *d*-arabo-triméthoxyglutarique, ce qui nous permet de dire que l' α -*d*-tagatose a une structure pyranique.

(1) L'épimérisation par (HO)₂Ca ne nous a donné que de l' α -*d*-sorbose cristallisé.

Tétraméthyl- α -*d*-méthyltagatopyranoside.Acide *d*-arabotriméthoxyglutarique.Acide *l*-diméthoxysuccinique.

La simplification que nous avons apportée aux méthodes de Haworth nous a donc donné, avec l' α -*d*-tagatose, d'aussi bons résultats qu'avec l' α -*l*-sorbose. Il ne nous aurait d'ailleurs pas été possible d'appliquer la méthode classique, puisque nous n'avons pu faire cristalliser le tétraacétyl- α -*d*-tagatose. Quelle que soit la méthode d'acétylation, nous avons toujours obtenu soit un pentaacétyle cristallisé, soit des sirops incristallisables. De même, nous n'avons pas réussi à préparer de céto-pentaacétate de tagatose. Même avec les sirops incristallisables, nous n'avons jamais pu faire de réductions catalytiques ni obtenir une bande d'absorption dans l'ultra-violet. Il semble que la structure cyclique de l' α -*d*-tagatose est beaucoup plus stable que celles du β -*d*-fructose et de l' α -*l*-sorbose. Cependant, si le pont oxydique ne s'ouvre pas aisément, il peut glisser, puisque le diacétonetagatose de Reichstein est furanique. Il semble aussi que l'obtention des dérivés pyraniques de forme β ne soit pas très facile. Nous avons cependant réussi à préparer un tétraméthyl-méthyltagatoside que nous croyons être de la forme β , mais les rendements sont en général mauvais et l'hydrolyse donne un sirop brut, très épais, qui paraît se décomposer au cours des fractionnements en sirop très fluide, peu réducteur.

Si nous pensons que le pentaacétyl- et le méthyltagatosides que nous avons préparés sont, comme le *d*-tagatose, de la forme α , c'est parce qu'on les obtient avec de très bons rendements, par des méthodes très douces, et c'est aussi par analogie avec les dérivés de l' α -*l*-sorbose. Les dérivés méthylés ou acétylés qu'on fait à partir de l' α -*d*-méthyltagatoside sont vraisemblablement, eux aussi, de la forme α , mais le tétraméthyl- α -*d*-tagatose n'a pas de mutarotation.

Enfin, nous n'avons pu, comme pour l' α -*l*-sorbose, passer du tétraméthyl- β -*d*-tagatose au tétraméthyl- α -*d*-méthyltagatoside.

Ainsi que pour l'étude de l' α -*l*-sorbose, nous avons employé les méthodes générales d'acétylation et de méthylation et, outre l' α -*d*-méthyltagatoside et le tétraméthyl- α -*d*-méthyltagatoside, indispensables pour étudier la structure de l' α -*d*-tagatose, nous avons préparé le pentaacétyl- α -*d*-tagatoside, le tétraacétyl- α -*d*-méthyltagatoside, le tétraméthyl- α -*d*-tagatose et le tétraméthyl- β -*d*-méthyltagatoside.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Pentaacétyl- α -D-tagatose. — 1^{re} 10 g. d' α -D-tagatose sont dissous dans 80 cm³ de pyridine sèche et redistillée. On refroidit à 0° et on verse goutte à goutte 100 cm³ d'anhydride acétique, en évitant toute élévation de température. On agite 4 heures à 0-2° et on hydrolyse en versant dans 150 cm³ d'eau glacée. On neutralise par CO₃NaH. On essore le précipité qu'on lave avec C₆H₆. On épuise la solution aqueuse trois fois avec 125 cm³ C₆H₆. On lave C₆H₆ à l'eau, on le sèche sur Cl₂Ca et on distille dans le vide. On obtient un sirop jaune clair qui cristallise en quelques jours.

Rendement: 8 g., puis 1,5 g. par concentration des eaux-mères. Après recristallisation dans l'éther, F au bloc Maquenne = + 132°, $[\alpha]_{578}^{20} = + 30^{\circ}, 2$ (CHCl₃, c = 4, l = 4) et - 52°, 0 (CH₃OH, c = 4, l = 4).

Analyse

Trouvé C = 48,9 H = 5,8

Calculé C = 49,23 H = 5,63

Acide acétique: 77,4 (calculé 76,92)

Sucre réducteur: 44,4 (calculé 46,15)

La même acétylation faite à 20° avec 5 g. d' α -D-tagatose donne 4 g. de pentaacétyl- α -D-tagatose. A - 5°, les rendements diminuent beaucoup sans qu'on puisse isoler de tétraacétyl- α -D-tagatose.

2° L'acétylation à 20°, de 10 g. d' α -D-tagatose en présence de Cl₂Zn fraîchement fondu, donne un sirop incristallisable. A 0° la même opération donne également un sirop incristallisable, mais on peut récupérer 3 g. d' α -D-tagatose non dissous dans l'anhydride acétique.

7 g. de ces sirops ont été chauffés 1 h. à 80° dans 100 cm³ d'anhydride acétique avec 3 g. d'acétate de sodium fondu. Ce traitement n'a pas permis d'isoler de dérivé cristallisé.

α -D-Méthyltagatose. — 10 g. d' α -D-tagatose sont dissous à chaud dans 200 cm³ CH₃OH sec. Après refroidissement on ajoute 12,8 cm³ CH₃OH à 8.3 0/0 ClH. On laisse 4 h. à 28°. Le pouvoir réducteur est alors nul. On neutralise par CO₃Ag₂, on essore et on distille dans le vide. Le sirop très épais est repris par 100-150 cm³ d'acétone bouillante dans lesquels il se dissout presque entièrement. On décante et on distille dans le vide jusqu'à apparition d'un trouble permanent. On laisse refroidir et cristalliser, d'abord à la température ordinaire, puis à la glacière.

Rendement: 10 g. Après recristallisation dans l'acétone, F = + 128°, $[\alpha]_{578}^{20} = + 56,8^{\circ}$ (CH₃OH, c = 2, l = 4) et + 47°, 8 (OH₂, c = 2, l = 4).

Analyse

OCH₃ = 16,4 (calculé 15,99)

Sucre réducteur: 92,0 (calculé 92,7)

Si l'on méthyle l' α -D-tagatose en chauffant 10 minutes au bain-marie bouillant, on obtient un sirop réducteur qui, traité par l'acétone, cristallise très peu. Il est vraisemblable qu'il y a eu isomérisation.

Par hydrolyse acide de l' α -D-méthyltagatose, on obtient de l' α -D-tagatose, avec mutarotation.

L'émulsine n'hydrolyse pas l' α -D-méthyltagatose et n'en fait pas la synthèse à partir de l' α -D-tagatose.

Tétraacétyl- α -d-méthyltagatoside. — 4 g. d' α -d-méthyltagatoside sont dissous dans 20 cm³ de pyridine sèche. On refroidit à 0° et on verse goutte à goutte 25 cm³ d'anhydride acétique. On laisse 24 heures à la température ordinaire. La solution, très peu colorée, est versée, en agitant, sur 80 g. de glace pilée. Le tétraacétyl- α -d-méthyltagatoside précipite en flocons fins, très légers. Onessore, on lave et on sèche.

Rendement : 6,2 g. Après recristallisation dans l'éther, $F = +125^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +43.8$ (C₆H₆), $+23.8$ (CHCl₃) et $+6.2$ (CH₃OH) ($c = 2$, $l = 4$).

Analyse	OCH ₃ : 8,88	(calculé 8,55)
	Acide acétique : 66,5	(calculé 66,29)
	Sucre réducteur : 49,5	(calculé 49,7)

Tétraméthyl- α -d-méthyltagatoside. — 1° On dissout 25 g. d' α -d-méthyltagatoside dans le moins possible d'alcool méthylique sec. On ajoute 50 cm³ CH₃I et 15 g. OAg₂ fraîchement précipité. On chauffe à 40° et on agite 12 heures pendant lesquelles on ajoute en trois fois 30 cm³ CH₃I et 50 g. OAg₂. On distille l'excès CH₃I et on épuise trois fois avec 200 cm³ CH₃OH bouillant. Après distillation, on a un sirop insuffisamment méthylé. On le dissout dans CH₃I et on le traite comme ci-dessus. Il est nécessaire de faire 8 à 10 méthylation successives pour obtenir un taux de OCH₃ presque théorique. Après une première distillation dans un vide de 10⁻⁴ mm., on fractionne avec une colonne Vigreux de 10 cm. On sépare un sirop d' $[\alpha]_{578}^{20} = -7^\circ$ environ, qui passe au début. Les autres fractions ont le même pouvoir rotatoire.

Rendement 10 g. de sirop incolore. $E_{0,001} = +40^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +21.4$ (CH₃OH, $c = 2$, $l = 4$)

Analyse	Trouvé : C = 52,2,	H = 9,0,	OCH ₃ = 59,8
	Calculé : C = 52,80,	H = 8,80,	OCH ₃ = 62,00

$d_{19}^{19} = 1,1087$, $n_D^{19} = 1,4460$, $N_L = \frac{M}{d} \cdot \frac{n_1 - 1}{n_1 + 2} = 60,20$ (calculé pour une structures semi-acétalique : 60,65 et pour une structure cétonique vraie : 61,2 d'après les tables d'Eisenlohr).

Le spectre Raman n'a pas de raies dues à des liaisons C = O :

2° 25 g. d' α -d-méthyltagatoside sont dissous dans 25 cm³ d'eau chaude. On ajoute 100 cm³ CCl₄, 10 cm³ HONa ($d = 1,33$) et on agite énergiquement. On chauffe vers 60° et l'on verse simultanément et goutte à goutte 300 cm³ SO₄(CH₃)₂ et 280 cm³ HONa ($d = 1,33$). L'opération dure 1 h. et la température ne doit pas monter au-dessus de 65°. On ajoute un peu de charbon végétal et l'on chauffe 15 minutes vers 75°. On refroidit et on acidifie légèrement par SO₄H₂. On filtre et on fait trois épuisements avec C₆H₆. On sèche sur Cl₂Ca et on distille dans le vide. Le sirop obtenu est fractionné dans un vide de 10⁻⁴ mm.

Rendement : 14 g. de sirop très fluide d' $[\alpha]_{578}^{20} = +28.7$ et 8 g. de sirop un peu plus épais d' $[\alpha]_{578}^{20} = +30.8$ (CH₃OH, $c = 2$, $l = 4$).

Tétraméthyl- β -d-méthyltagatoside. — 12 g. d' α -d-tagatose sont dissous dans 20 cm³ d'eau. On chauffe à 50°. On ajoute 10 cm³ HONa ($d = 1,33$) et on verse simultanément et goutte à goutte 50 cm³ SO(CH₃)₂ et 50 cm³ HONa, en 10 minutes. La température ne doit

pas dépasser 60°. On ajoute ensuite 75 cm³ SO₄(CH₃)₂ et 75 cm³ HONa, en 30 minutes, puis on chauffe 10 minutes à 70° avec un peu de noir végétal. On refroidit, on acidifie avec SO₄H₂ et on épuise trois fois avec C₆H₆. On sèche sur Cl₂Ca, on distille sous pression réduite, puis dans un vide de 10⁻⁴ mm.

Rendement : 5,7 g. de sirop très fluide, incolore, mais qui jaunit lentement.

Après fractionnement, $[\alpha]_{578}^{20} = +9^{\circ},7$ (CH₃OH, $c = 2$, $l = 4$)

Analyse	Trouvé : C = 51,8 H = 8,9, OCH ³ = 59,6.
	Calculé : C = 52,88 H = 8,80, OCH ³ = 62,00.

Tétraméthyl- α -D-tagatose. — 10 g. de tétraméthyl-D-méthyltagatoside sont dissous dans 100 cm³ d'eau à 0,7 0/0 ClH. On chauffe 20 minutes au bain-marie bouillant. On refroidit, on neutralise par CO₃Ag₂, on filtre et on fait passer SH₂. On filtre et on concentre dans le vide. On dissout le sirop dans C₆H₆. On sèche sur Cl₂Ca, on distille sous pression réduite et le sirop est distillé dans un vide de 10⁻⁴ mm.

Rendement : 5,7 g. de sirop très épais, incolore.

Après fractionnement : E 0,0001 + 55°, $[\alpha]_{578}^{20} = -3^{\circ},4$, (CH₃OH, $c = 2$, $l = 4$).

Analyse	Trouvé : C = 50,4 H = 8,6
	Calculé : C = 50,84 H = 8,47

Pouvoir réducteur : 100 mg. de sirop réduisent la liqueur de Fehling comme 50 mg. d' α -D-tagatose.

Bis-(méthylamide) des acides diméthoxysuccinique et arabotriméthoxyglutarique. — 25 g. de tétraméthyl- α -D-méthyltagatoside sont oxydés par NO₃H fumant ($d = 1,49$) de la même manière que les tétra-ou pentaméthylsorbosides. Après la même suite de traitements, on fait les méthylamides. Par cristallisations fractionnées dans CH₃OH et dans l'éther acétique on obtient la bis-(méthylamide) de l'acide *l*-diméthoxysuccinique, $F = +205$, $[\alpha]_{578}^{20} = -140^{\circ},3$ (selon Haworth, $F = +205$, $[\alpha]_{578}^{20} = -136^{\circ},0$) et la bis-(méthylamide) de l'acide *d*-arabotriméthoxyglutarique, $F = +169^{\circ}$, $[\alpha]_{578}^{20} = -70^{\circ}$, (selon Haworth, $F = +170^{\circ}$, $[\alpha]_{578}^{20} = -62^{\circ},3$).

BIBLIOGRAPHIE

DANILOW, DANILOWA et SCHANTAROWISCH, *Ber.*, 1930, 63, 2269.

FISCHER, *Ber.*, 1927, 60, 479.

HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1467.

KHOUVINE et ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938 (5), 5, 1404.

LOERY DE BRUYN, *Rec.*, 1897, 16, 262.

NEF, A., 1914, 403, 204.

REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 753.

N° 38. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'arachide et de ses acides gras (III) ; par René ESCOURROU.

(16.11.1938.)

L'hydrogène sous pression réduite, se fixe sélectivement sur l'huile d'arachide et les acides gras qui en dérivent. On obtient en même temps une forte proportion d'acide isooléique, tandis qu'à la pression ordinaire où sous pression il y a généralement prédominance d'acide stéarique.

Il est alors possible de « durcir » des huiles d'arachide en ne fixant que peu d'hydrogène, à condition d'orienter cette fixation vers la formation d'acide isooléique et en faisant varier le vide on peut agir sur la marche de l'hydrogénation.

On a de la sorte des graisses très riches en acides gras solides (glycérides) grâce à la présence abondante d'acide isooléique et avec le minimum d'acide stéarique.

I. — Hydrogénation des ac. gras de l'arachide.

Extraction des acides gras. — Nous avons employé la méthode de Dalican :

200 g. d'huile nous ont donné : 189 g. acide gras, dont nous avons déterminé les caractéristiques :

Indice d'iode = 92

Indice de saponification = 201

$d_4^{25} = 0,883$

$n_D^{30} = 1,4507$

Hydrogénation sur le Ni. de Raney en suspension. — La technique suivie est la même que celle que nous avons décrite précédemment pour les acides gras de l'huile de coprah. (1).

a) *Dans le vide*: 24 m/m. $T = 180^\circ$.

25 g. d'acide gras sont additionnés de 5 cm³ d'une suspension à 50 0/0 de Ni de Raney dans alcool-éther, Après avoir chassé le mélange alcool/éther dans le vide, on fait arriver par le tube capillaire, l'hydrogène dans la masse.

Indiquons que, comme on pouvait le prévoir, dans le cas des huiles ou de leurs dérivés, il est bien préférable de noyer et de conserver le Ni de Raney dans le mélange alcool/éther plutôt que sous l'eau, des traces de celle-ci s'opposant ensuite au bon contact du métal et de l'huile.

La marche de l'hydrogénation établie par la détermination des indices d'iode en fonction du temps, est représentée ci-dessous sur la figure 1.

Il convient de signaler que, dans ces conditions, à la température de 180°, il distille dans le vide une petite quantité d'acides gras inférieurs partiellement saturés, et se solidifiant au refroidissement ;

(1) R. ESCOURROU, Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile de coco et des acides gras du coprah, *Bull., Soc. Chim.*, 1939, p.

cette séparation peu importante se poursuit au fur et à mesure qu'avance l'hydrogénation (environ 1 g. pour 25 g.). Nous n'avons rien constaté d'analogue avec les acides gras du coprah.

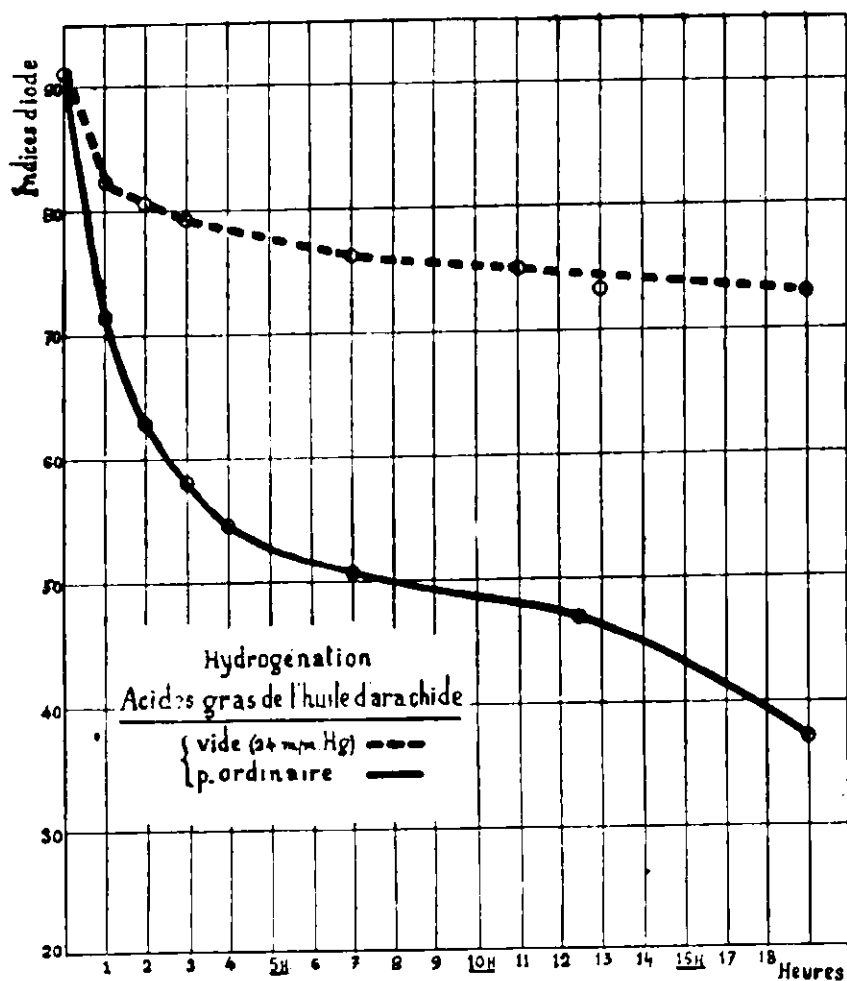


Fig. 1.

Comme on le voit sur la courbe, l'hydrogénation s'arrête dans le vide vers l'indice d'iode 73 et il y a là un palier accusé correspondant sensiblement à la transformation de l'acide linoléique en oléique ainsi que cela ressort de la détermination concomitante de l'indice rhodanométrique.

b) *A la pression ordinaire*: $T = 180^\circ$.

Le produit hydrogéné que nous avons ainsi obtenu est coloré en brun en raison du chauffage prolongé auquel sont soumis les acides gras.

On voit sur la figure 1 la marche de la fixation de l'hydrogène. La mesure des indices d'iode ne fait pas apparaître de sélectivité notable dans ces conditions, alors qu'elle est très nette dans le vide.

Ces acides gras, bien que partiellement hydrogénés avec un indice d'iode de 38, fondent vers $F. 42-43^\circ$.

II. — Hydrogénation, dans les mêmes conditions, de l'arachide ayant servi à préparer les acides gras.

Avec le Ni. de Raney en suspension :

a) Dans le vide: 15 m/m. $T = 180^{\circ}$

On retrouve ici (fig. 2), la même sélectivité avec transformation du linoléique en oléique sans qu'il soit ainsi possible de former du stéarique. On voit, néanmoins, qu'en diminuant le vide et en le faisant passer de 15 à 30 m/m., l'hydrogénation peut encore se poursuivre.

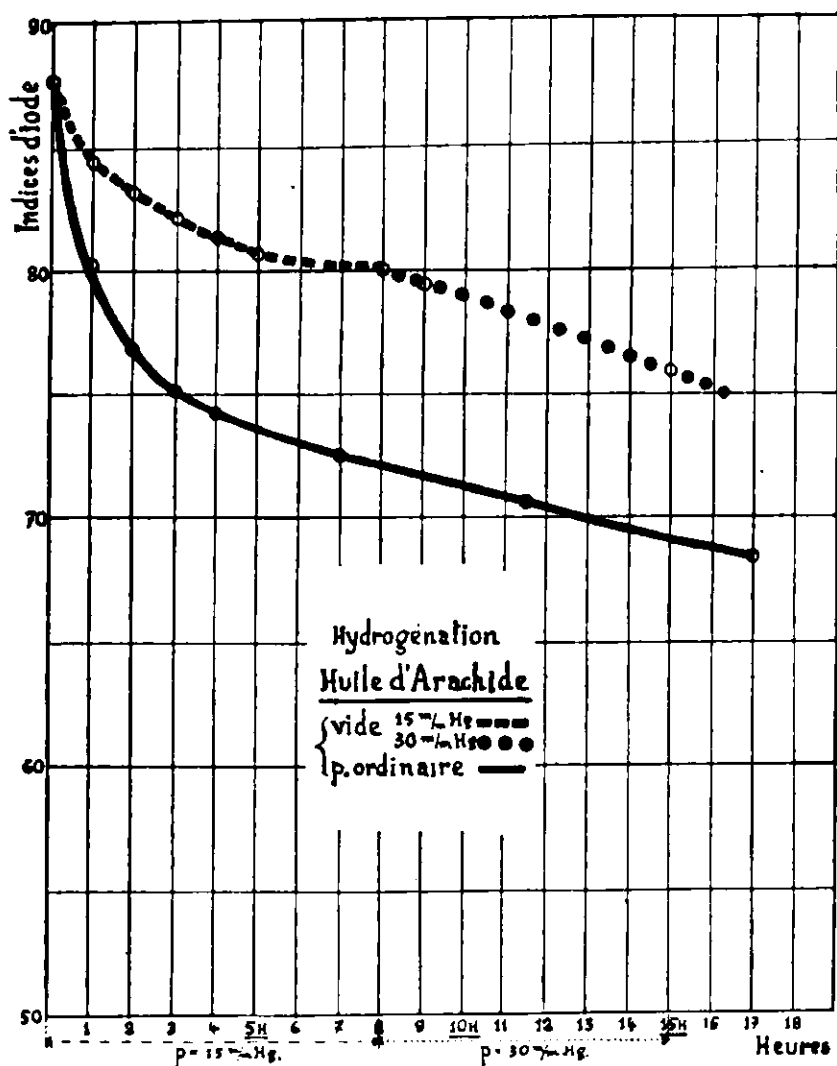


Fig. 2.

Ces résultats confirment ceux que nous avons déjà obtenus en dirigeant l'huile dans un tube à catalyse garni de Ni. de Raney monté sur ponce, sous pression réduite, et qui ont fait l'objet d'une précédente note (2).

(2) R. ESCOURROU, Hydrogénation sous pression réduite de l'huile d'arachide et de la *p*-toluquinoléine, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1184.

Le produit résultant de cette hydrogénation partielle se solidifie au refroidissement. F. 37-38°. (I. = 66,4).

De l'examen des courbes figure 1 et figure 2, on peut déduire que, dans le vide, la vitesse d'hydrogénation est sensiblement du même ordre que l'on opère sur les acides gras libres ou sur l'huile (ac. gras à l'état de glycérides); néanmoins, la fixation d'hydrogène est plus importante sur les ac. gras que sur les glycérides et cette différence s'accroît à la p. ordinaire.

b) *A la pression ordinaire: $T = 180^\circ$.*

La marche de l'opération est représentée sur la courbe de la figure 2 et on n'a pas ici de sélectivité.

Tous ces essais ayant été conduits avec les mêmes proportions de catalyseur et à la même température de 180° , les différences dans la fixation d'hydrogène, se traduisant sur ces courbes sont bien dues à l'influence du vide.

Deuxième série d'essais.

Pour bien confirmer nos résultats et ne pas être à la merci de conditions particulières, nous avons recommencé une nouvelle hydrogénation dans le vide et à la pression ordinaire en faisant varier le vide à la proportion de catalyseur.

a) *Dans le vide. $T = 180^\circ$.*

Vide	Durée	Indice d'iode
	0 h.	88
15 m/m	12	80,4
35	16	76,9
45	19,30	71,6
50	27,30	62,3

Sous 15 m/m., l'hydrogénation s'arrête pour un indice d'iode de 80 et sous 35 m/m. on constate un nouvel arrêt vers I. = 71 (qui correspond à l'indice de sulfocyanogène). Ces mêmes paliers avaient été précédemment observés.

b) *A la pression ordinaire. $T = 180^\circ$.*

Durée	Indice d'iode
0	88
6 h.	61,5

Etude des produits obtenus. — Sur l'huile initiale nous avons déterminé :

Indice d'iode : 88	Indice de sulfocyanogène : 71
Insaponifiable = 0,5 0/0	Acidité = 0,04 0/0 (en ac. oléique)
Indice de saponification = 190,2	

L'huile après un long repos laisse un léger dépôt de stéarine.

Par les indices d'iode et de sulfocyanogène nous avons pu établir les quantités d'acide oléique et linoléique.

Les acides palmitique, stéarique et ceux en C_{20} , C_{22} et C_{24} ont été évalués par fractionnement de leurs éthers méthyliques.

Quant à la détermination des acides gras solides ainsi que celle de l'acide isooléique à laquelle nous attachions une très grande importance, elle a été effectuée par la méthode préconisée récemment par les Douanes allemandes (3). Elle est longue mais elle fournit de bons résultats : son principe est basé sur la saponification de l'huile ou de la graisse par la potasse alcoolique, formation des sels de Pb. des acides gras solides que l'on purifie par lavages, cristallisations et extractions répétées, puis on les décompose par un acide fort pour libérer les acides gras solides y compris l'acide isooléique. Après extraction par l'éther, lavages, évaporation, on pèse ces acides solides et on détermine leur indice d'iode pour avoir la teneur en acide isooléique.

Tous nos résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Hydrogénation huile d'arachide					
	avant hydro- génation	hydrogénée dans le vide (15 à 50 m/m Hg.)			à la p. ordinaire
Indice d'iode.....	88	71.6	66.4	62.3	61.5
Indice de réfraction à 63° C.....	1,4569	1,4531	1,4539	1,4537	1,4538
Densité $\frac{63}{4}$	0,890	0,889	0,886	0,886	0,885
Point de fusion.....	—	35-41° (*)	37-38°	43-43°,5	41-42°
Composition 0/0 :					
Ac. palmitique.....	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Ac. stéarique.....	3,5	3,5	8,6	13,2	14,8
Ac. C ₂₀ , C ₂₂ , C ₂₄ (arachidique, béhénique et lignocérique)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
Ac. linoléique.....	19,6	0,7	0	0	—
Ac. oléique.....	60	72,7	53,2	40,8	58,7
Ac. isooléique.....	0,07	5,8	20,8	28,6	9,2
Ac. gras solides (y compris isooléique)....	13,8 (+)	22,7	43,5	55,2	37,3
Indice d'iode de ces ac. solides.....	0,4	23,1	40,8	46,6	22,1

(*) Quelques cristaux dans la masse fondent vers 41°.

(+) Non compris 2,8 d'ac. palmitique retrouvés dans les ac. liquides, ce qui ferait, en réalité 13,8 + 2,8 = 16,6, chiffre sensiblement égal à la somme ac. palmitique, stéarique et C₂₀, C₂₂ et C₂₄ = 17.

Discussion. — On voit immédiatement que l'hydrogénation sous pression réduite donne des proportions d'acide isooléique (glycérides) bien plus élevées qu'à la pression ordinaire, les autres conditions restant identiques.

Il en résulte, à indice d'iode égal, une graisse beaucoup plus riche en acides gras solides (55,2 0/0 pour une hydrogénation partielle faible dans le vide, correspondant à un indice d'iode de 62,3, au lieu de 37,3 0/0 pour une hydrogénation à la pression ordinaire même légèrement plus poussée l. = 61,5).

L'acide linoléique disparaît le premier (ce qui est vrai même à la pression ordinaire) mais, contrairement à ce que l'on aurait pu supposer, la formation d'acide isooléique pendant l'hydrogénation

(3) Dosage de l'acide isooléique d'après instructions des Douanes allemandes, n° 39 des feuilles d'instruction du 17 octobre 1936 et FETTE u. SEIFEN, novembre 1936, 43, 222.

du linoléique est faible dans ce premier stade et c'est surtout l'acide oléique qui prend naissance, l'hydrogène se fixant de préférence sur la double liaison 12-13 la plus éloignée du groupement carbonyle, les 5,8 0/0 d'ac. isooléique pouvant provenir soit d'une isomérisation d'ac. oléique en élaïdique, soit plus probablement de la fixation sélective d'hydrogène sur les 2 isomères de l'ac. linoléique (double liaison en 12-13 ou en 11-12). Cette sélectivité qui n'apparaît pas à la pression ordinaire peut être saisie dans le vide et cela expliquerait le palier que nous avons chaque fois observé vers l'indice d'iode 80, indiquant, dans ce cas, que sous un vide inférieur à 15 mm., on peut hydrogéner l'un des isomères de l'acide linoléique sans toucher à l'autre ; ce résultat serait en faveur de l'existence de ces 2 isomères α et β dont Bedford a indiqué la présence sans pouvoir apporter de preuve expérimentale.

Notons enfin qu'Hilditch et ses collaborateurs viennent de publier tout récemment (4) d'intéressants résultats sur l'hydrogénation progressive des huiles d'arachide et de sésame, mais ils n'ont pas déterminé les proportions d'acide isooléique, leur étude ayant eu principalement pour but de comparer les produits obtenus suivant que l'on hydrogène en agitant l'huile avec le catalyseur (« agitation » process) ou qu'on la fait ruisseler sur un catalyseur fixe (« drip » continuous process).

Remarques.

1° Durcissement. — Il faut noter que, bien que l'hydrogénation à la pression ordinaire ait été poussée plus loin que dans le vide, le produit incomplètement hydrogéné à la pression ordinaire est moins « durci » que celui hydrogéné dans le vide.

Cela s'explique par la *transformation d'acide oléique en acide isooléique plus intense lorsqu'on opère dans le vide*. Il y a là une conséquence intéressante du point de vue pratique.

En effet, le gros inconvénient du « durcissement » de l'arachide est sa capacité d'absorption d'hydrogène qui rend l'opération onéreuse (pour la saturation complète de 1.000 kg. d'arachide on compte 85 m³ d'hydrogène et 8,5 m³ seulement pour le coprah).

Nos résultats mettent en évidence qu'il ne s'agit pas ici pour « durcir » de pousser très loin l'hydrogénation ; un durcissement très appréciable est déjà atteint dans le vide pour un indice d'iode voisin de 65 représentant seulement une consommation d'hydrogène d'environ 21 cm³.

On a donc intérêt à orienter l'hydrogénation vers la formation maximum d'acide isooléique (glycérides) — nous verrons dans les conclusions qu'il y a un autre avantage bien plus important —, et l'emploi de la pression réduite favorise cette formation. Une huile d'arachide ainsi partiellement hydrogénée et ayant 62,3 d'indice d'iode fondait vers 43-44°, tandis que l'on ne peut guère obtenir qu'un point de fusion de 49 à 56° par une hydrogénation poussée à fond nécessitant une dépense en hydrogène au moins quatre fois plus forte.

(4) T. P. HILDITCH, M. B. ICHAPORIA et H. JASPELSON, *J. Chem. Indust.* octobre 1938, 57, 363.

2° *Odeur*. — Du point de vue de l'odeur, le produit hydrogéné dans le vide semble bien supérieur à celui obtenu à la pression ordinaire.

Or, on sait que le durcissement communique toujours une certaine « odeur d'hydrogénation » (5). Aux Etats-Unis où les huiles hydrogénées sont très largement employées pour les usages alimentaires, on a cherché depuis longtemps à surmonter cette difficulté et on a constaté que les huiles les mieux purifiées conduisent à cette odeur caractéristique, alors même que l'on a soumis à un contrôle sévère les facteurs de l'hydrogénation.

Wilbuschewitsch (6) et Fahrion (7) avaient essayé le lavage de l'hydrogène de retour à travers des solutions alcalines que d'autres remplaçaient par du sulfate ferreux. On avait préconisé, également, le traitement par la vapeur d'eau surchauffée, mais sans résultat puisque l'odeur réapparaissait au bout de quelque temps. Joslin (8) avait suggéré un traitement à l'alcool suivi d'une purification par la vapeur d'eau ou un gaz inerte, par exemple par un traitement à l'anhydride carbonique et à l'azote, entre 145-150° à la pression ordinaire, pendant 45-50 minutes, ce qui donnait un résultat appréciable mais coûteux.

Il semble donc bien que cette odeur d'hydrogénation soit due à la production de composés volatils et cela expliquerait que l'hydrogénation sous pression réduite nous ait fourni des résultats bien supérieurs, soit que le vide facilite l'élimination de ces composés volatils, soit que l'hydrogénation dans le vide, en raison de sa sélectivité, ne permette pas à ces composés de prendre naissance ; ceux-ci peuvent être des carbures ou des alcools résultant de la réduction des groupes carboxyles (9) qui peut se produire assez fortement, comme l'on sait, sous pression, faiblement à la pression ordinaire et qui ne peut avoir lieu dans le vide.

3° *Fluorescence*. — Enfin en ce qui concerne l'examen à la lumière de Wood, une arachide hydrogénée dans le vide présente une légère fluorescence violacée comme le produit initial avant hydrogénation.

Par contre, les acides gras de l'arachide après hydrogénation ne sont pas du tout fluorescents lorsqu'ils ont subi un léger brunissement dû à l'oxydation.

Conclusions.

On peut tirer les conséquences de ces résultats :

Pour « durcir » les huiles on est obligé de les hydrogéner ; malheureusement le produit ainsi obtenu perd, du point de vue alimentaire beaucoup de ses qualités étant donné que ce durcissement,

(5) K. H. VAKIL, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, 42, 788.

(6) WILBUSCHEWITSCH, U. S. Patent 1.079.278, novembre 1913.

(7) FAHRION, *Die Hartung der Fette*. 1921.

(8) JOSLIN, U. S. Patent 1.152.023, août 1915.

(9) KAILLAN, *Monatsh. Chem.*, 1931, p. 308.

daos les conditions où on opère ordinairement, résulte surtout de la formation de dérivés de l'acide stéarique n'ayant qu'une valeur alimentaire très réduite.

On n'ignorait pas que pendant l'hydrogénation il se forme, plus on moins, de l'acide isooléique et Mazume (10) a émis l'hypothèse que celui-ci devait constituer un stade intermédiaire entre les acides oléique et stéarique. Mais on n'avait aucun moyen pratique d'agir sur sa formation et de s'arrêter sur ce stade, l'hydrogénation normale donnant généralement en abondance des glycérides de l'acide stéarique, comme nous l'avons vu et comme cela a été établi maintes fois ailleurs. Hilditch (*loc. cit.*) trouve avec l'arachide 39 0/0 d'acide stéarique pour une hydrogénation partielle à 40 d'indice d'iode et jusqu'à 61,9 0/0 pour une hydrogénation correspondant à un durcissement normal ($I. = 20$), tandis que pour un durcissement dans le vide correspondant à une valeur sensiblement égale d'acides gras solides, nous n'avons que 15 0/0 d'acide stéarique.

Or, la valeur alimentaire et le pouvoir d'assimilation d'une huile ou d'une graisse résultent souvent de la présence abondante des glycérides insaturés de l'acide oléique (11) que l'on était précisément obligé de détruire pour un durcissement suffisant par formation de dérivés stéariques.

Il n'en est plus de même si l'on peut provoquer ce durcissement grâce aux isomères solides de l'acide oléique (que l'on désigne sous le terme d'isooléique). On obtient alors des graisses avec une forte proportion d'acides gras solides à indice d'iode élevé, conservant les propriétés nutritives des huiles primitives et n'ayant pas le goût de stéarine comme d'autres que nous avons préparées à même indice d'iode mais à la pression ordinaire. Même à proportions voisines d'acide stéarique, 13,2 dans le vide et 14,8 à la pression ordinaire, on a nettement le goût de stéarine dans le produit hydrogéné à la pression ordinaire tandis qu'il n'est pratiquement pas perceptible dans celui obtenu dans le vide, peut-être parce qu'il est enrobé ou masqué dans ce dernier cas par une quantité importante d'acide isooléique.

Etant donné que notre méthode d'hydrogénation des huiles et graisses sous pression réduite permet de « durcir » en donnant davantage d'acide isooléique (glycérides) qu'en opérant à la pression ordinaire, comme on le voit d'après nos chiffres, et qu'à pourcentage égal d'acides gras solides on a beaucoup moins d'acide stéarique, il en résulte que les qualités, valeur nutritive, digestibilité et saveur des graisses ainsi obtenues sont notablement accrues; en raison de l'importance de par le Monde de cette Industrie, on pourrait ainsi épargner l'absorption déguisée et indigeste de quantités considérables de dérivée de l'acide stéarique.

(École de Chimie de Marseille.)

(10) Dr. H. SCHÖNFELD, Die Hydrierung der Fette, J. Springer, Berlin 1932, p. 110.

(11) S. SKRAUP, Le métabolisme des graisses, *Chem. Zeit.*, 1937, 61, 65.

N° 39. — Corrosion du zinc (1^{re} note). Action de l'eau distillée sur le zinc; par MM. TABOURY et E. GRAY.

(16.11.1938.)

La présente note a pour objet l'étude de la corrosion du zinc en lames dans l'eau distillée en l'absence d'atmosphère gazeuse. Les résultats des expériences indiquées mettent en évidence la réduction de l'eau distillée par le métal avec formation d'hydroxyde et dégagement d'hydrogène et prouvent que la présence de l'air n'est nullement nécessaire à cette réduction qui s'effectue sous vide.

Nous nous sommes proposé d'étudier la corrosion du zinc en lames dans l'eau distillée, soit en l'absence de toute atmosphère gazeuse, soit en présence d'air à concentrations diverses en gaz carbonique, ce gaz ayant, comme nous le montrerons, une influence prépondérante sur l'aspect du phénomène.

Ces recherches ont pour origine les remarques suivantes faites par l'un de nous : L'eau d'un puits, situé en Limousin, presque exempte de minéralisation, était rassemblée chaque jour dans un réservoir en zinc en vue de l'alimentation domestique. Dès sa mise en service le réservoir s'était recouvert, dans la partie immergée, de croûtes blanches dont l'épaisseur croissait avec le temps. L'attaque du métal était assez rapide pour que au bout de quelques mois le réservoir fût percé en de nombreux points. En outre l'ébullition rendait louche l'eau fournie par le réservoir, alors que l'eau prélevée directement dans le puits restait limpide dans les mêmes conditions.

De nombreux auteurs ont précédemment étudié cette attaque. Nous retiendrons notamment les résultats de Boutigny (1) et de Cooke (2) d'après lesquels le zinc en morceaux n'est pas attaqué par l'eau distillée, si ce n'est superficiellement, aussi bien à l'ébullition qu'à froid. Pour Rocques (3) il y aurait à la longue une légère corrosion accentuée par la présence de cuivre. Selon Mengarini (4) le zinc mis au contact de l'eau distillée en présence d'air donnerait peu à peu une solution colloïdale de zinc, d'oxyde ou d'hydroxyde.

Bonsdorff (5) a étudié le produit formé au cours de cette corrosion à l'air, sa composition correspondrait sensiblement à la formule $\text{CO}_2, 3\text{ZnO}, 3\text{H}_2\text{O}$. Plus tard Rose (6) a indiqué la formation d'un carbonate de composition voisine de la précédente.

La solubilité dans l'eau de cette substance a été étudiée par Burg et Frésenius (7); les auteurs ont constaté que l'eau distillée en présence d'air au contact du zinc contient, à saturation, un poids de matière correspondant à 0,02 g. de zinc par litre, alors que sans la présence d'oxygène et de gaz carbonique il n'y a aucune dissolution. D'après Wagner (8) la dissolution de carbonate de zinc dans l'eau saturée de CO_2 donne naissance à un bicarbonate de formule $(\text{CO}_2)_2\text{H}_2\text{Zn}$.

Plusieurs chercheurs se sont efforcés de distinguer les facteurs

principaux de cette corrosion : Bonsdorff (5) dans le même passage que celui précédemment cité : « la décomposition de l'eau par le zinc à la température ordinaire est sans fondement » ; Snyders (9) indique de même que le zinc ne décompose pas l'eau pure, même à l'ébullition et que la présence d'oxygène libre est nécessaire à l'oxydation du métal, tandis que L'Hôte (10) attribue l'attaque du zinc aux impuretés du métal, Roux (11) et Davies (12) à la nature de l'eau.

Les expériences suivantes se rapportent à la corrosion du zinc en présence d'eau distillée et montrent que ce métal en lames réduit l'eau en l'absence d'air. L'influence de l'air plus ou moins chargé de gaz carbonique en présence d'eau sera étudiée dans une autre note.

A. — ORIGINES ET NATURES DES ÉCHANTILLONS DE ZINC MIS EN EXPÉRIENCES.

Nous avons mis à l'essai trois séries d'échantillons de zinc d'origines différentes. Deux ont été fournies aimablement par la Société Anonyme des Mines et Fonderies de la Vieille Montagne (Usine de Viviez, Aveyron), une autre a été préparée par nous.

Nous indiquerons ci-dessous les impuretés dont nous avons constaté la présence et le cas échéant la quantité 0/0 ainsi que les métaux dont nous avons vérifié l'absence.

1° Zincs électrolytiques de la Vieille Montagne.

a) Zinc dit « Fonte d'Art ».

Pb : 0,005; Fe : 0,001; Cd : néant; Cu : néant.

b) Zinc « Electro » ordinaire.

Pb : 0,066; Fe : 0,02; Cd : 0,003; Cu : néant.

L'analyse spectrale nous a montré dans ces deux séries la présence d'aluminium. Selon toute vraisemblance le plomb et l'aluminium que nous avons décelés dans ces échantillons sont dus à l'emploi dans la préparation de ce métal d'anodes en plomb et de cathodes en aluminium.

Tous ces échantillons étaient laminés en feuilles de 6/10 et de 3/10 de mm. d'épaisseur.

2° Zinc électrolytique préparé par nous.

Voici brièvement résumés les différents essais de préparation électrolytique que nous avons effectués en vue de travailler sur un métal aussi pur que possible.

a) Nous avons tout d'abord utilisé le procédé industriel qui consiste à électrolyser une solution de SO_4Zn avec une anode de

plomb et une cathode en aluminium (le zinc se détachant facilement de ce dernier support).

Les conditions de travail sont :

Electrolyte :	$\text{SO}_4\text{Zn } 7\text{H}_2\text{O}$ pur	300
	SO_4H_2	100
	H_2O	Q.s. pour 1 litre

Densité de courant : 0,8 amp. par dm^2 d'électrode utile. Différence de potentiel aux bornes de l'électrolyte : 3,8 volts. On maintient l'acidité du bain constante pendant l'opération par addition régulière de ZnO obtenu par calcination du sulfate de zinc.

L'analyse spectrale du métal obtenu a montré la présence de plomb, d'aluminium et de calcium (traces).

β) L'emploi de charbon de cornue, traité avant l'emploi par un courant de chlore au rouge, en remplacement de l'anode de plomb à laquelle on pouvait être en droit d'attribuer la présence de ce métal dans le zinc fourni par le procédé précédent, nous a donné des déboires. L'anode, en effet se désagrége rapidement; le zinc obtenu est fibreux et très fragile.

γ) Nous avons alors tenté de purifier le zinc fourni par la Société de la Vieille Montagne en effectuant une électrolyse à anode soluble. Les conditions de l'opération étaient les suivantes :

Electrolyte :	$\text{SO}_4\text{Zn } 7\text{H}_2\text{O}$ pur	300
	H_2O	Q. s. pour 1 litre
	SO_4H_2 pur	Quelques gouttes

Densité de courant : 1 amp. par dm^2 d'électrode utile. Différence de potentiel aux bornes de l'électrolyseur : 3,5 volts.

On maintenait la solution homogène pendant l'électrolyse par barbotage d'un courant d'air.

La diminution de l'acidité de l'électrolyte à mesure que se poursuit l'opération provoque au bout de quelque temps le dépôt de zinc sous forme spongieuse. On remédie à cet inconvénient en ajoutant régulièrement au bain un peu d'acide sulfurique (*).

Les boues, retenues par un sac de laine entourant l'anode, contiennent du plomb, du fer et du zinc spongieux.

C'est à cette dernière méthode que nous nous sommes ralliés pour préparer le zinc pur dont nous nous sommes servis ultérieurement, car il est exempt de plomb d'après l'analyse spectrale.

(*) Lorsque la présence d'aluminium dans le zinc ne gêne pas, on peut éviter l'addition régulière de SO_4H_2 en ajoutant à l'électrolyte du sulfate d'aluminium qui, s'hydrolysant, maintient l'acidité constante. La présence d'alumine hydratée colloïdale rend en outre le dépôt plus brillant (ce dernier résultat peut en général être obtenu par addition de gélatine).

M. Salauze (13) indique la composition suivante d'un bain qui lui a donné toute satisfaction :

$\text{SO}_4\text{Zn } 7\text{H}_2\text{O}$	288
ClNa	175
$(\text{SO}_4)_2\text{Al}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	28
Eau	Q. s. pour 1 litre

Remarques générales. — Les lames de zinc étaient toujours décaperées à l'aide de sable fin puis de ponce en poudre au moment de chaque expérience et lavées rapidement à l'eau distillée.

Comme les résultats ont été les mêmes avec les diverses sortes d'échantillons utilisés, nous n'indiquerons pas dans la suite la nature du zinc utilisé.

B. — ACTION DE L'EAU DISTILLÉE BOUILLIE SUR LE ZINC EN L'ABSENCE D'ATMOSPHÈRE GAZEUSE.

1° Opérations sur la cuve de mercure.

Pour étudier l'action de l'eau distillée bouillie, dégazée sous vide, sur le zinc en l'absence d'atmosphère gazeuse, nous avons tout d'abord introduit, à frottement doux, dans un tube à essais, une lame de zinc recourbée en tuile. Le tube était alors rempli d'eau distillée bouillie et froide puis retourné sur la cuve à mercure. Comme il était difficile de se rendre compte de ce qui se passait à la surface de séparation eau-mercure, nous avons modifié le tube à essais en lui adjoignant un petit tube latéral B deux fois recourbé (*fig. 1*). L'opération de remplissage s'effectue comme

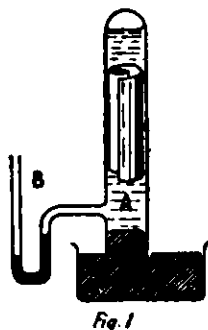


Fig. 1

dans le cas précédent, mais on a soin d'obturer avec le doigt le petit tube lorsqu'il est plein d'eau. L'appareil est alors retourné sur la cuve à mercure, et par le petit tube on aspire l'eau jusqu'à ce que le mercure monte dans le tube A assez haut pour pénétrer dans la partie recourbée de B, isolant de l'extérieur l'eau contenue dans le tube A. On peut alors examiner facilement la surface du mercure dans le tube A et constater qu'elle n'est le siège d'aucun dégagement gazeux pendant la durée de l'expérience.

Au bout de quelques jours dans l'un ou l'autre cas, de petites bulles prennent naissance à la surface du zinc qui se ternit. Elles finissent par se détacher et se rassemblent à la partie supérieure du tube.

L'analyse eudiométrique nous a montré que ce gaz est de l'hydrogène pur.

2° Opérations en tubes fermés.

Pour répondre aux objections suivantes que suggèrent les expériences précédentes :

a) Le métal n'a pas été dégazé;
 b) l'opération s'effectue en présence de mercure, nous avons effectué deux séries d'expériences :

1^{re} série. — Les deux morceaux d'une même lame de zinc décapée et bien essuyée sont introduits dans deux tubes, l'un sec, l'autre rempli aux 2/3 de sa hauteur d'eau distillée bouillie. On les étire et les ferme sous vide au chalumeau.

Au bout de 15 jours seul le tube contenant l'eau renfermait du gaz constitué par de l'hydrogène pur.

2^e série. — Après divers essais nous avons adopté le dispositif suivant qui nous a permis :

a) De dessécher l'appareil, le métal en place;

b) De dégazer le zinc à 220° dans le vide;

(Ces deux opérations s'effectuant en même temps sur les mêmes appareils de production de vide et de chauffage.)

c) Enfin d'introduire l'eau distillée bouillie sous vide.

L'appareil est constitué par deux tubes laboratoire A et B (fig. 2) de 20 mm. de diamètre intérieur possédant à l'une de leurs extrémités un étirement susceptible d'être fermé au chalumeau sous vide (α et β).

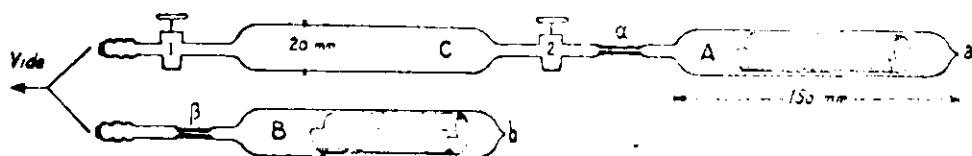


Fig 2

Les autres extrémités a et b sont momentanément ouvertes de façon à permettre l'introduction des lames de zinc au moment voulu.

Deux robinets à vide (1 et 2) sont soudés aux deux extrémités d'un tube C. Le robinet 2 est soudé lui-même au tube étiré de A. Le robinet 1 ainsi que le tube effilé de B sont terminés par des olives permettant de les réunir à une pompe à vide.

Le tube A et ses annexes ainsi que le tube B sont séchés rapidement au moyen d'un courant d'air chaud. Après refroidissement, on introduit en A une lame de zinc ainsi qu'en B (les deux lames étant prélevées sur un même échantillon décapé). On ferme alors les extrémités a et b . Au moyen d'un tube en Y et de raccords en caoutchouc à vide, on réunit A et ses annexes et B à un tube à anhydride phosphorique pendant huit jours. Le tube à anhydride phosphorique étant alors enlevé, par l'intermédiaire du tube en Y, on maintient le vide durant 36 heures pendant que A et B sont chauffés à 220° au four électrique. Après refroidissement sous vide on ferme au chalumeau B en β . Puis on ferme les robinets 1 et 2. On sépare les raccords en caoutchouc du tube C, et l'on plonge le tube à olives du robinet 1, placé verticalement, dans l'eau distillée bouillie froide et dégazée sous vide. En manœuvrant convenablement le robinet 1 on fait entrer une quantité suffisante d'eau en C. Après fermeture de 1 on retourne l'appareil bout pour bout, et en ouvrant lentement le robinet 2 on fait arriver en A la quan-

tité d'eau nécessaire. On ferme 2 et l'on sépare A de ses annexes par un trait de chalumeau en a.

Les tubes A et B sont alors abandonnés côte à côte à la température ordinaire pendant un certain temps.

Après ouverture sur le mercure, seul le tube A contient une atmosphère gazeuse constituée par de l'hydrogène pur; le tube B n'en contient pas la moindre trace; le zinc de A s'est terni et est recouvert d'une petite couche blanche, celui de B est resté brillant.

Cette expérience a été recommencée plusieurs fois.

A titre d'exemple : au bout de 15 jours nous avons pu recueillir 7,4 cm³ d'hydrogène avec le zinc « Fonte d'Art » pour une surface de 120 cm² et 11,3 cm³ avec le zinc préparé par nous pour une surface de zinc de 120 cm².

3° Conclusions.

On peut donc dire :

a) Que l'hydrogène dégagé au cours de ces expériences n'est pas de l'hydrogène occlus.

b) Que cet hydrogène provient de la réduction de l'eau par le zinc même pur (aussi pur que nous avons pu l'obtenir).

c) Qu'il est accompagné de la formation concomitante d'hydroxyde.

d) Que la présence d'air n'est pas nécessaire à cette réduction qui peut s'effectuer dans le vide.

Remarques. — a) Nous ignorons comment se comporte le zinc rigoureusement pur vis-à-vis de l'eau distillée. S'il est sans action, les expériences précédentes peuvent s'expliquer par une action catalytique positive d'impuretés contenues dans nos échantillons.

b) Parmi les nombreuses expériences que nous avons effectuées, une seule nous a fourni un résultat négatif : après quinze jours de contact dans le vide avec de l'eau distillée bouillie, une lame de zinc « fonte d'Art » n'a subi aucune corrosion, son brillant n'était pas altéré et il ne s'était pas produit d'hydrogène. Ce résultat n'infirme pas les conclusions précédentes; une impureté accidentelle peut être à l'origine de cette inactivité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BOUTIGNY, *An. d'Hyg. publ.*, 1837, 17, 290.
- (2) COOKE, *Jahresb.*, 1854, p. 359.
- (3) ROCQUES, *Ball. Soc. Chim.*, 1880, 33, 499.
- (4) MENGARINI, *Kolloid. Z.*, 1912, 10, 113.
- (5) BONDORFF, *Pogg. An.*, 1887, 42, 325.
- (6) ROSE, *Ann. der. Ph. und. Ch.*, 1852, 85, 107.
- (7) BURG et FRESSENIUS, *Ber.*, 1878; 11, 936.
- (8) WAGNER, *Z. anal. Chem.*, 1867, 6, 167.
- (9) SNYDERS, *Ber.*, 1878, 11, 936.
- (10) L'HÔTE, *C. R.*, 1885, 101, 1153.
- (11) ROUX, *C. R.*, 1865, 61, 77.
- (12) DAVIES, *J. Chem. Soc.*, 1875, 28, 311; *J. Soc. Chem. Ind.*, 1899, 18, 102.
- (13) SALAUZE, *Ball. Union des Phys.*, 1933, 263, 347.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 40. — Corrosion du zinc, 2^e note. Action de l'eau distillée sur le zinc en présence d'air à différentes teneurs en anhydride carbonique ; par MM. M. F. TABOURY et E. GRAY.

(16.11.1938.)

1° La corrosion du zinc en lames dans l'eau distillée à l'air a lieu avec formation du carbonate : $\text{CO}_2\text{ZnO} \cdot 2(\text{ZnOH}_2\text{O})$. Celui-ci, isolé, se transforme peu à peu à l'air en $\text{CO}_2\text{ZnO} \cdot 3(\text{ZnOH}_2\text{O})$;

2° La corrosion du zinc en lames dans l'eau distillée en présence d'air à différentes teneurs en CO_2 a lieu de deux façons différentes selon la composition du mélange gazeux. Alors que pour des teneurs inférieures à 8 à 12/10000 la corrosion se poursuit, jusqu'à transformation totale du zinc immergé, en carbonate basique, pour des teneurs en CO_2 supérieures à cette valeur la corrosion, qui débute en faisant passer le zinc en dissolution, s'arrête après saturation par suite du dépôt sur la surface de la lame d'une couche protectrice.

I. — INTRODUCTION.

Dans une note précédente (*) nous avons montré que le zinc, en l'absence d'une atmosphère gazeuse, réagissait sur l'eau distillée avec mise en liberté d'hydrogène et formation d'hydroxyde de zinc ; nous nous proposons dans la présente note d'indiquer comment se comporte le zinc dans l'eau distillée en présence d'air à teneurs variables en gaz carbonique.

Les résultats ci-dessous mentionnés ont été les mêmes avec les trois zincs d'origines différentes indiquées dans la première note.

II. — ACTION DE L'EAU DISTILLÉE SUR LE ZINC EN LAMES EN PRÉSENCE D'AIR.

1° *Aspect du phénomène.* — On place des lames de zinc debout dans un bécher contenant de l'eau distillée qui les recouvre aux 3/4 environ. L'ensemble est exposé à l'air et protégé des poussières. Au bout de quelques heures, la partie de la lame recouverte de liquide se ternit, puis apparaissent à sa surface de petites taches blanchâtres rapprochées correspondant aux points d'attaque du métal. Ces taches se développent avec le temps et prennent l'aspect de boursouflures (photo n° 1), la corrosion se poursuivant linit par perforer les lames tandis que le produit d'oxydation se détache partiellement et tombe au fond du récipient à mesure de sa formation. La partie de la lame qui ne plonge pas dans l'eau perd rapidement son éclat ; mais aucune attaque visible, en dehors de ce changement d'aspect, ne se produit.

(*) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1939, 6, 368.

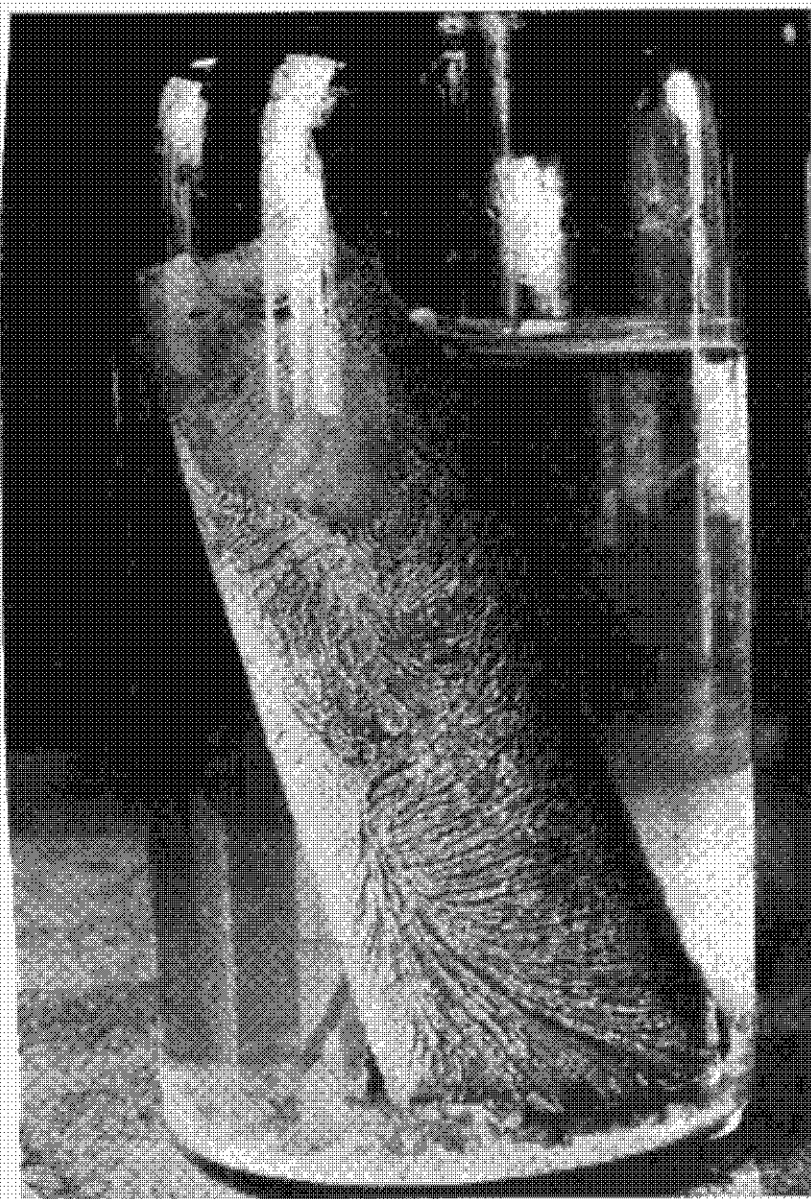


Fig. 1

2° Etude du produit d'oxydation.

a) *Propriétés.* — Le produit de cette corrosion, essoré à la presse entre des feuilles de papier filtre ou sur une plaque poreuse, séché rapidement à l'air, se présente sous la forme d'une poudre blanche fine. Sa solubilité dans l'eau est fonction croissante de la quantité d'acide carbonique présent dans le liquide par suite de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère en contact avec l'eau. La solution se trouble lentement à l'air à la température ordinaire et rapidement à l'ébullition. Il est soluble totalement dans les acides avec dégagement de CO_2 et partiellement dans les bases sans dégagement gazeux.

b) *Composition*. — L'analyse de ce produit d'oxydation a été effectuée par décomposition complète au rouge en deux heures environ dans un courant d'air décarbonaté et sec. L'eau et le gaz carbonique sont retenus par les procédés habituels de l'analyse organique. L'oxyde de zinc restant est pesé. Les nombreuses analyses du produit *fraîchement recueilli* ont fourni des résultats concordants dont les moyennes sont les suivantes :

Trouvé CO_2 : 13,7 ; ZnO : 73,6 ; H_2O : 13,3 ; CO_2/ZnO : 0,186

Calculé pour $\text{CO}_2\text{ZnO}, 2(\text{ZnOH}_2\text{O})$ (Hydrozincite) :

CO_2 : 13,6 ; ZnO : 75,2 ; H_2O : 11,1 ; CO_2/ZnO : 0,180

Le produit analysé a donc une composition correspondant approximativement à celle de l'hydrozincite.

L'analyse du produit recueilli *depuis plus de trois mois* et conservé en tubes non bouchés hermétiquement nous a fourni des résultats nettement différents :

Trouvé CO_2 : 10,3 ; ZnO : 74,5 ; H_2O : 12,8 ; CO_2/ZnO : 0,138

Calculé pour $\text{CO}_2\text{ZnO}, 3(\text{ZnOH}_2\text{O})$:

CO_2 : 10,4 ; ZnO : 76,7 ; H_2O : 12,8 ; CO_2/ZnO : 0,135

On voit que le rapport CO_2/ZnO est passé de 0,186 à 0,138, ce qui montre que le produit de la corrosion a perdu peu à peu du gaz carbonique à l'air humide en fixant de l'eau et tend vers la formule $\text{CO}_2\text{ZnO} \cdot 3(\text{ZnO H}_2\text{O})$ qui semble être la forme stable suivant la réaction :



Nous avons essayé de faire reprendre à ce dernier carbonate le gaz carbonique qu'il avait perdu en le plaçant pendant deux jours dans une atmosphère de CO_2 sous une pression de 5 kg. L'analyse a montré que cette opération n'avait produit aucun effet.

c) *Remarque*. — Cet hydrocarbonate de zinc blanc constitue la substance dont on observe couramment la formation entre des lames de zinc empilées exposées dans un endroit humide, ou mouillées par de l'eau de pluie qui a été retenue par capillarité.

III. — ACTION DE L'EAU DISTILLÉE SUR LE ZINC EN LAMES EN PRÉSENCE D'ATMOSPHÈRES DE DIFFÉRENTES TENEURS EN CO_2 .

1° Aspect du phénomène.

Dans le but de préparer rapidement de l'hydrozincite, nous avons fait barboter de l'air pris à l'extérieur du laboratoire dans de l'eau distillée dans laquelle plongeaient des lames de zinc. Le résultat a été conforme à nos prévisions lorsque la trompe à eau utilisée fonctionnait en trompe *aspirante*. Mais il en a été tout autrement lorsqu'on l'a utilisée en trompe *soufflante*. Dans ce dernier cas, le zinc conserve tout d'abord son éclat en perdant du poids puis, à

mesure que la durée de barbotage croît, il se ternit (seul phénomène apparent de corrosion) et son poids augmente. C'est ainsi qu'au bout de 10 jours la lame de 120 cm² de surface totale environ qui pesait 15,442 g. au début, avait augmenté de 0,027 g. et son poids restait constant durant la fin de l'expérience. Nous avons alors constaté l'existence à la surface de lame d'une couche semblant imperméable et sur la présence de laquelle nous reviendrons plus loin.

La manière différente de se comporter de ce même air, suivant qu'on l'utilise avant ou après son passage dans la trompe doit être attribuée à sa teneur différente en CO₂. Nous avons, en effet, constaté que dans le premier cas l'air avait sa teneur habituelle en CO₂ soit 3 à 4/10000 environ en volumes, tandis que dans le second elle était cinq fois plus grande soit 20/10000. Cet excès d'anhydride carbonique est dû au dégagement d'une partie de ce gaz dissous dans l'eau qui passe brusquement de la pression de la canalisation à la pression atmosphérique. Nous avons donc été conduits à étudier la manière de se comporter du zinc au contact de l'eau dans laquelle barbotait de l'air à teneurs variables en CO₂.

Nous avons alors vérifié que le processus de corrosion :

a) Constaté avec l'air à $4 \cdot 10^{-4}$ en volume de CO₂, se poursuit avec des teneurs inférieures à cette valeur :

b) Constaté avec de l'air à $20 \cdot 10^{-4}$ en volume, est le même pour les teneurs supérieures à cette valeur jusque et y compris CO₂ seul. Dans ce qui va suivre nous compléterons l'étude de ce phénomène :

a) En resserrant, autant que faire se peut, l'intervalle de composition en CO₂ ($4 \cdot 10^{-4}$ - $20 \cdot 10^{-4}$ en volume) du mélange gazeux en utilisant l'aspect seul du phénomène (voir 3°).

b) En étudiant la variation du poids de la lame en fonction du temps de passage d'un courant gazeux de CO₂. Cette dernière expérience permettra d'interpréter la formation d'une couche protectrice qui sera mise en évidence explicitement (voir 4°) ;

c) En étudiant la variation du poids d'une lame, au bout d'un temps donné de passage de courants gazeux de compositions différentes (voir 5°).

2° Préparation du mélange gazeux et conditions expérimentales.

Nous ajoutons à un volume donné de CO₂ un volume connu d'air décarbonaté. L'opération s'effectuait dans un gazomètre constitué par deux grands flacons de 10 litres réunis par leurs tubulures inférieures. Le liquide du gazomètre ne devait pas, par dissolution, faire varier la composition du mélange gazeux. Nous avons, dans ce but utilisé la solution suivante préconisée par MM. Kobe et Williams J. S. (*).

SO₄Na₂ : 20 ; SO₄H₂ à 66° Bé : 5 ; H₂O : 75

Les expériences de contrôle nous ont montré la nécessité d'un brassage énergique pour obtenir un mélange gazeux homogène. Chaque mélange gazeux passait à la vitesse de $15 \text{ cm}^3/\text{minute}$ dans l'eau distillée dans laquelle étaient plongées les lames de zinc de 120 cm^2 de surface totale. Il était délicat de déterminer exactement en général la composition des mélanges en CO_2 . Nous ne pouvions en effet songer à en effectuer l'analyse qui aurait demandé, surtout pour ces faibles teneurs en CO_2 , un volume gazeux de l'ordre des 8,3 litres dont nous pouvions disposer à chaque fois. Il fallait donc se résigner à connaître cette concentration par la mesure des volumes gazeux que nous mélangions.

3° RECHERCHE DE LA TENEUR DE L'AIR EN CO_2 POUR LAQUELLE LE PHÉNOMÈNE CHANGE DE NATURE.

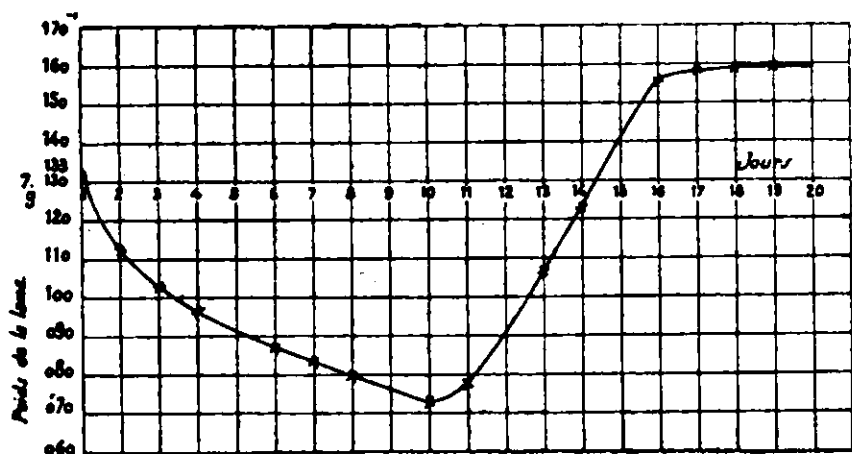
Nous aurions pu, pour resserrer l'intervalle de la teneur en CO_2 (4.10^{-4} - 20.10^{-4}) en deça et au delà desquels les phénomènes de corrosion sont différents, étudier l'augmentation de poids de lames de zinc après une *longue* durée de passage de divers mélanges gazeux. Nous nous sommes contentés d'examiner les aspects différents que prennent les lames de zinc pendant les *premiers jours* de passage du gaz, quoique la transition entre les deux aspects du phénomène ne soit pas très nette. On constate, en effet, qu'en augmentant progressivement la teneur du mélange en CO_2 , le nombre des points d'attaque diminue progressivement pour disparaître. Malgré cette incertitude on peut dire que le phénomène change quand la teneur de l'atmosphère gazeuse passe de 8.10^{-4} à 12.10^{-4} .

4° VARIATION DU POIDS DE LA LAME EN FONCTION DU TEMPS (teneurs supérieures à 20.10^{-4}). Cas de CO_2 seul.

Il était intéressant d'étudier la variation du poids de la lame en fonction du temps dans le cas des fortes teneurs. On avait là un moyen d'analyse du phénomène de corrosion non apparent. Nous nous sommes adressés à CO_2 seul, facile à obtenir en quantité suffisante. Nous avons vérifié que le gaz utilisé ne contenait ni d'acide chlorhydrique par passage dans un barboteur à $\text{NO}_3\text{Ag} + \text{NO}_3\text{H}$ ni d'oxygène; mais il contenait un peu d'azote. Pendant les dix premiers jours la lame (120 cm^2 surface totale et 0,3 mm. épaisseur) a gardé son éclat métallique et son poids a décru, puis elle s'est ternie par suite de la formation d'une couche superficielle et son poids s'est alors mis à croître. A partir du 17^e jour il est resté sensiblement constant. Les résultats sont consignés sur le tableau n° 1 et traduits sur le graphique n° 1.

TABLEAU I.

Poids de la lame		Poids de la lame		Poids de la lame	
1 ^{er} jour	7,133 g.	7 ^e jour	7,083 g.	14 ^e jour	7,124 g.
2	7,1125	8	7,080	16	7,136
3	7,1035	10	7,072	17	7,158
4	7,0965	11	7,0775	18	7,159
6	7,087	13	7,107	19	7,159



Graphique 1.

La couche superficielle formée semble donc imperméable et empêche la corrosion de se poursuivre. Nous reviendrons sur l'existence de cette couche dans la suite de la présente note. Nous nous proposons de répéter cette expérience pour un certain nombre de mélanges air CO_2 de concentrations supérieures à $8 \text{ à } 12 \cdot 10^{-4}$ de CO_2 sans sortir les lames de l'eau.

Il était nécessaire de vérifier que c'était bien l'eau qui, dans cette réaction comme dans l'action de l'eau distillée seule sous vide, oxyde le zinc avec départ d'hydrogène, CO_2 agissant ensuite sur l'hydroxyde formé. Durant l'opération précédente nous avons recueilli dans un azotomètre de Knop-Wagner 15 cm^3 de gaz non absorbés par la potasse, dans lesquels l'analyse eudiométrique nous a révélé la présence de $5,7 \text{ cm}^3$ d'hydrogène. Le résidu, après combustion était constitué uniquement d'azote exempt de CO_2 . Il n'y avait donc pas eu réduction de CO_2 à l'état de CO pendant la corrosion. L'azote trouvé provient de l'anhydride carbonique utilisé.

5° VARIATION DU POIDS D'UNE LAME DE ZINC AU BOUT D'UN TEMPS FIXÉ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE L'ATMOSPHÈRE EN CO_2 .

En attendant les résultats des expériences que nous nous proposons d'effectuer et dont nous venons de parler, nous avons déterminé quelle était, pour divers mélanges titrant plus de $12 \cdot 10^{-4}$ (pratiquement plus de $14 \cdot 10^{-4}$) de CO_2 en volumes, la variation de poids d'une lame de zinc en utilisant le volume gazeux maximum que nous pouvions préparer, soit 8,3 litres. Le débit était réglé de façon que tout le gaz soit écoulé en 10 heures. Le barbotage avait lieu dans 100 cm^3 d'eau distillée dans laquelle plongeait au cours de toutes les expériences la même lame de zinc d'une surface totale de 117 cm^2 décapée à nouveau avant chaque opération.

Dans ces conditions nous avons constaté que le poids de la lame a augmenté pour des teneurs en CO_2 inférieures à $14 \cdot 10^{-4}$ et qu'il a diminué pour des teneurs supérieures à cette valeur.

TABLEAU II.

Teneurs en CO_2	Augmentation de poids de la lame
24/10 000	+ 4,5 mg.
60/10 000	+ 4,0
96/10 000	+ 2,5
114/10 000	0
132,5/10 000	- 4
CO_2 seul	- 12

Nous avons déterminé ainsi la position relative des points par où passent les courbes « poids de la lame en fonction de la durée de passage des mélanges gazeux » au bout de dix heures de passage du courant gazeux. Ils se placent au-dessous l'un de l'autre dans l'ordre croissant des teneurs des mélanges gazeux en CO_2 . Celle qui correspond à une teneur de 114/10 000 coupe l'axe des abscisses pour cette durée de dix heures.

6° EXISTENCE ET RÔLE PROTECTEUR DE LA COUCHE SUPERFICIELLE.

a) Nous avons indiqué précédemment que, lors de l'arrêt de la corrosion des lames pour des teneurs de l'atmosphère en CO_2 suffi-



samment grandes, nous avons constaté le ternissement du métal en même temps que l'apparition d'une couche superficielle qui semble imperméable et être la cause de cet arrêt. Pour mettre en évidence l'existence et le rôle protecteur de cette couche nous avons effectué l'expérience suivante :

Une lame de zinc recouverte de cette couche par immersion dans l'eau avec passage du courant d'air fourni par la trompe fonctionnant en trompe soufflante (teneur en CO_2 : 20/10 000 comme nous l'avons indiqué précédemment) a été décapée à nouveau sur une petite surface seulement et a été plongée dans l'eau distillée à l'air, sans passage de courant gazeux. Nous avons alors constaté que l'attaque n'a lieu qu'aux points décapés comme le montre la photo n° 2.

Cette expérience nous permet donc de conclure à la présence et au rôle protecteur de cette couche superficielle.

b) *Arrêt de la corrosion.* — L'arrêt de la corrosion des lames étant d'autant moins rapide que la concentration de CO_2 dans l'atmosphère en contact avec le liquide est plus grande, nous avons effectué l'expérience suivante en vue d'expliquer ce phénomène :

Une lame de zinc a été placée dans l'eau distillée avec passage d'un courant de gaz carbonique seul jusqu'à constance poids, puis on renouvelle l'eau distillée en continuant le passage du courant de CO_2 ; Nous avons alors constaté que le poids de la lame a commencé à décroître en même temps que celle-ci a repris son éclat métallique. Puis la corrosion s'est effectuée suivant le processus habituel (ternissement et augmentation de poids) jusqu'à nouvel arrêt.

Cette expérience nous permet donc de conclure que la couche protectrice ne se forme à la surface de la lame que lorsque la saturation de l'eau en produit d'oxydation est atteinte. Cette saturation est d'autant plus rapide que la teneur en CO_2 de l'atmosphère en contact avec le liquide est plus faible ; ce qui explique la plus ou moins grande rapidité de l'arrêt de la corrosion suivant la concentration en CO_2 .

Le sel de zinc en solution semble être un bicarbonate, car cette solution se trouble à l'ébullition.

c) Les résultats des expériences précédentes nous autorisent à supposer, par continuité, que quelle que soit la concentration de CO_2 dans l'atmosphère en contact avec l'eau distillée, il y a toujours diminution de poids au début de l'immersion, cette diminution étant très petite et sa durée très courte pour des teneurs en CO_2 relativement faibles mais inférieures à 8 à $12 \cdot 10^{-4}$. C'est une hypothèse que nous nous proposons de vérifier ultérieurement.

IV. — Conclusions.

De l'ensemble des résultats des expériences précédentes nous pouvons conclure :

a) Que la teneur en CO_2 de l'atmosphère en contact avec l'eau dans laquelle plonge une lame de zinc modifie l'aspect et le développement de la corrosion.

b) Que pour des teneurs en CO_2 inférieures à $8 \text{ à } 12 \cdot 10^{-4}$ la corrosion se poursuit jusqu'à oxydation complète de la lame et formation de carbonate basique alors que pour des teneurs en CO_2 supérieures à $8 \text{ à } 12 \cdot 10^{-4}$ la corrosion s'arrête par suite du dépôt à la surface de la lame d'une couche imperméable et par suite protectrice.

c) Que enfin ces phénomènes ont lieu aussi bien avec le zinc électrolytique (aussi pur que nous avons pu l'obtenir) qu'avec les zincs commerciaux.

(Laboratoire de Chimie Minérale de la
Faculté des Sciences de Poitiers.)

N° 41. — Chaleurs de formation et d'hydratation des ions (suite); par Raymond LAUTIE.

(19.11.1938.)

L'auteur complète d'abord ses résultats sur les modules des chaleurs d'ionisation et en calcule ensuite la valeur absolue, ainsi que celle des chaleurs d'hydratation.

Incidemment, il étudie la variation des chaleurs de formation des chlorures en fonction du numéro atomique et démontre certaines règles de De Forcrand.

J'ai établi (1) qu'à 18° et sous une atmosphère, pour les halogénures d'un même élément :

- [1] $(\text{QL}) = (\text{QS}) + (\text{QD})$ (définition)
- [2] $(\text{QL}) = a_1 \cdot (\text{ql}) + b_1$ (a_1 , nombre entier)
- [3] $(\text{QS}) = a_2 \cdot (\text{qs}) + b_2$ (sauf les hydrures et des fluorures)
- [4] $(\text{ql}) = a_3 \cdot (\text{qs}) + b_3$

où (QS) est la chaleur moléculaire de formation, les produits initiaux et final étant dans leur état physique vrai; (qs) celle des sels de lithium; (QD) la chaleur moléculaire de dissolution; (qd) celle des sels de lithium; (QL) la chaleur moléculaire de formation, les éléments initiaux étant dans leur état physique vrai et le composé final étant dissous dans une quantité pratiquement infinie d'eau; (ql) celle des sels de lithium.

De ces relations, je déduis :

- [5] $(\text{QS}) = a_4 \cdot (\text{QL}) + b_4$ (sauf les hydrures et des fluorures)
- [6] $(\text{QD}) = a_5 \cdot (\text{QL}) + b_5$ (idem)

Je constate souvent que (QS) est dans une série halogénée, une fonction linéaire de la température de fusion, sauf pour les hydrures et quelques fluorures. Le coefficient angulaire, toujours positif, ne caractérise pas l'élément fixe. De mes résultats antérieurs (2) résulte une règle analogue pour la constante réticulaire, à condition

de satisfaire aux restrictions habituelles. Certaines exceptions tiennent à ce que la constante réticulaire du cristal varie trop avec la température, les valeurs utilisées le plus souvent étant prises à la température ordinaire et non pas au point de fusion comme il conviendrait, ou surtout à ce que l'état cristallin n'est pas le même à ces deux températures. La règle précédente est un peu plus générale que ne le laisse supposer le raisonnement que j'ai fait. En effet, elle s'applique parfois, aux éléments, par exemple aux alcalins, le lithium étant à part. Par contre elle n'est pas vérifiée pour les gaz nobles.

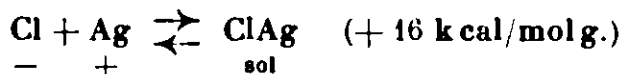
La constante de la relation linéaire entre (QS) et la température *absolue* de fusion n'est pas nulle, par conséquent le rapport de ces deux valeurs n'est pas constant, même dans une série de Carlsobn, comme on le suppose quelques fois.

La loi des chaleurs d'ionisation d'Oswald montre que (QL) est additive, Par contre (QD) et par conséquent (QS) ne le sont pas, ou le sont grossièrement. Souvent (QD) est petite devant (QS). Alors (QS) est très voisine de (QL). J'ai recalculé (3), à une constante près et rapportés à la molécule gramme, les incréments usuels des (QL), à 18°, en kilocalories. La précision des résultats confirme à la fois la loi d'additivité, conséquence ou vérification de la théorie de la dissociation ionique totale et la règle de la thermoneutralité de Hess.

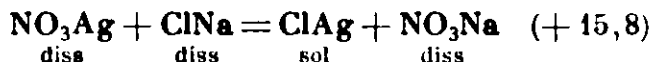
L'alignement du groupe « hydrogène-halogènes » par rapport à celui des alcalins, montre une nouvelle fois que l'hydrogène des hydrures alcalins et alcalinoterreux se comporte bien comme un anion halogène. La chaleur de neutralisation (13,9) déduite des modules est conforme au résultat classique (13,8), à 18°.

Je vais compléter le mémoire précédent sur quelques points importants.

Par exemple, le produit de solubilité et les mesures de conductivité de Kohlrausch et Rose, donnent :



en accord avec les mesures thermochimiques de Thomsen.



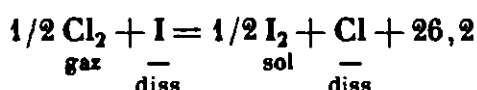
Les piles de concentration, fournissant pour ClAg solide :

$$(QS) = (30,6)$$

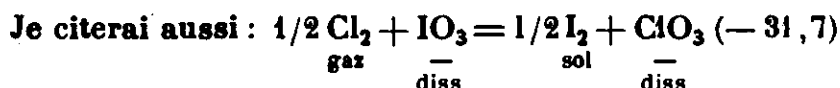
je trouve par les modules :

$$\begin{array}{r} \text{Ag} + \text{Cl} = \text{ClAg} - q \\ + \quad - \\ - 13,6 + 28,2 = 30,6 - q \\ q = (+ 16) \text{ L'accord est bon.} \end{array}$$

De même, dans l'équation de remplacement suivante, l'expérience donne :

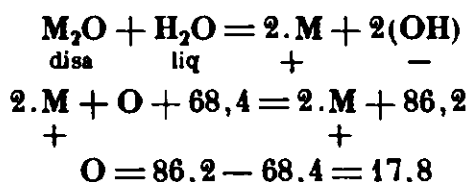


alors que je calcule : $28,2 - 1,9 = 26,3$

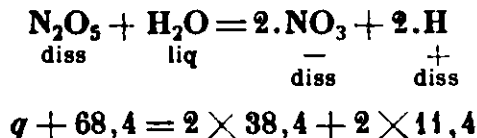


tandis que je trouve $(-35,1)$ par les modules.

Pour l'oxygène, j'ai indiqué : $\text{O} = 17,8$. Ce module ne *se rapporte qu'aux oxydes basiques solubles* et non pas aux anhydrides d'acide solubles qui eux ne sont pas calculables par additivité. L'incrément précédent satisfait les relations :



Les anhydrides d'acide, dissous dans beaucoup d'eau, obéissent à des équations dont celles qui suivent peuvent servir de type.



D'où $q = 31,2$ alors que l'expérience fournit $q = 31,3$.

Dans l'alignement de la famille de l'oxygène (3) par rapport aux alcalins, l'incrément précédent des oxydes basiques n'intervient pas; mais au contraire l'ion $\text{O} (-2)$.

Dans les divers anions oxygénés d'un même élément (Cl, Br, I, par exemple), l'accumulation des atomes d'oxygène fait varier les modules d'une façon souvent imprévisible.

Cl (-1) 28,2	ClO (-1) 14,4	ClO ₂ (-1) 7,9	ClO ₃ (-1) 23,4
Br (-1) 17,2	BrO (-1) 14 env.	BrO ₂ (-1) 1,4	
I (-1) 1,9		IO ₂ (-1) 43	IO ₃ (-1) 26
S (-2) (-32,8)		SO ₂ (-2) 124	SO ₃ (-2) 188,8
	NO ₂ (-1) 14	NO ₃ (-1) 38,4	

L'accumulation du même élément dans un anion simple modifie également le module. Exemple :



Les divers anions d'un polyacide ne sont pas calculables à priori.

$\text{SO}_4 (-2)$ 188,6	$\text{SO}_3\text{H} (-1)$ 198	
$\text{CO}_3 (-2)$ 138,0	$\text{CO}_2\text{H} (-1)$ 154	
$\text{PO}_4 (-3)$ 264,2	$\text{PO}_3\text{H} (-2)$ 282,6	$\text{PO}_2\text{H}_2 (-1)$ 296
$\text{AsO}_4 (-3)$ 171	$\text{AsO}_3\text{H} (-2)$ 191	$\text{AsO}_2\text{H}_2 (-1)$ 207 env.

En général, l'incrément croît au fur et à mesure que sa valence décroît, autrement dit que le nombre d'atomes d'hydrogène grandit.

La différence entre les anions homéographes, dérivés de deux éléments d'une même famille chimique, est souvent constante.

$\text{PO}_4 - \text{AsO}_4$ 93,2	$\text{PO}_3\text{H} - \text{AsO}_3\text{H}$ 91,6	$\text{PO}_2\text{H}_2 - \text{AsO}_2\text{H}_2$ 89
--------------------------------------	--	--

Avec les anions homéomères, dont l'atome variable représente les éléments successifs d'une même famille chimique, on a plutôt une variation continue des incréments, tantôt croissante (groupe du chrome) tantôt décroissante (groupe des anions halogènes).

$\text{F} (-1)$ 66,6	$\text{Cl} (-1)$ 28,2	$\text{Br} (-1)$ 17,2	$\text{I} (-1)$ 1,9
$\text{CrO}_4 (-2)$ 181		$\text{MnO}_4 (-2)$ 224 env.	$\text{WO}_4 (-2)$ 230 env.

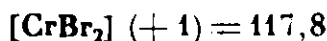
La règle d'additivité n'est en défaut que si les mesures se rapportent à une dissolution insuffisante ou s'il se forme, non pas les ions prévus, mais de nouveaux ions, par exemple complexes. Dans le premier cas, je citerai certains hydracides :

	SH_2	SeH_2	CNH
Calc....	- 10,0	- 26,9	- 35,1
expé....	+ 9,9	- 13,4	- 23,9

Des mesures de conductivité permettent de tenir compte de cette dissociation incomplète, dans l'application de la loi d'Oswald.

Si l'écart constaté entre la théorie et l'expérience ne provient pas d'une dissociation incomplète, la règle décèle facilement la création de nouveaux ions, en général complexes.

Le chrome en fournit un exemple. $\text{Cr} (+3)$ vaut 95 ± 2 dans les sels normaux tels que CrBr_3 et $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$. Dans ces conditions, l'expérience et la théorie donnent pour CrBr_3 bleu, le même résultat (QL) = 146,6. Avec CrBr_3 vert, l'expérience donne (QL) = 135,0, différente de la valeur théorique en supposant le sel normal : (QL) = 146,6. En accord avec d'autres résultats physiques et chimiques, on doit admettre l'existence d'un ion complexe de module tout autre. Diverses considérations m'amènent à supposer la formation du cation bromochromique :



Les sulfates trivalents du chrome permettent d'obtenir de semblables résultats.

* * *

Les (QL) d'un même anion, par exemple du chlore, sont une fonction périodique du numéro atomique N du cation élémentaire variable. Avec les (QS), les résultats sont les mêmes mais sont de beaucoup plus complets. Je choisis les chlorures pour avoir un plus grand nombre de données. Dans chaque famille j'utilise une valence commune, de préférence celle se rapportant aux composés les plus stables et les plus connus. Ainsi dans le groupe du cuivre, je suis amené à comparer plutôt : ClCu , ClAg , ClAu .

J'obtiens une courbe franchement périodique, mais forcément incomplète (cas des gaz nobles, de quelques terres rares...). Entre ClH , et A , ($N = 18$), il n'y a qu'une seule périodicité dont les maxima sont : Cl_3Be et Cl_3Al . Après l'argon apparaissent au contraire deux périodicités bien distinctes. La première admet les maxima Cl_3Ga , Cl_3In (ou Cl_4Sn) et Cl_3Bi ; les minima ClBr et ClI . Elle doit être considérée comme la continuation de la précédente. La seconde périodicité est caractérisée par les maxima Cl_3Sc , Cl_3Y , Cl_3La , beaucoup plus élevés que les précédents et les minima beaucoup plus bas ClCu , ClAg et ClAu . Ainsi les deux groupes de la famille du bore définissent sensiblement les divers maxima.

Dans les parties ascendantes des courbes qui précèdent les grands et les petits maxima, figurent les métaux normaux (alcalins, alcalinoterreux...). Dans les parties descendantes qui suivent les grands maxima prennent place surtout les métaux donnant des anhydrides d'acide. Dans les parties descendantes qui suivent les petits maxima se trouvent surtout les métalloïdes. Dans l'ensemble, je retrouve donc les résultats habituels des courbes reliant une propriété physique des éléments à leur nombre atomique.

Si je joins les chlorures successifs d'une même famille chimique définie par ma règle de correspondance (4), je remarque qu'assez fréquemment trois chlorures successifs sont pratiquement sur une droite. C'est le cas des chlorures de :

Cu , Ag , Au
 Li , Na , K K , Rb , Cs
 Be , Mg , Ca Ca , Sr , Ba
 Sc , Y , La
 S , Se , Te

Si dans ma classification (4), trois éléments consécutifs d'une même famille admettent deux à deux une différence de numéros atomiques égale à dix-huit, la moyenne des (QS) des chlorures des éléments extrêmes égale sensiblement celle du chlorure de l'élément intermédiaire. Même règle pour les bromures et les iodures. Pour un même élément fixe X de valence (m), la moyenne des (QD) du chlorure et de l'iodure vaut à peu près celle du bromure.

	Br_3Al	BrNH_3	BrLi	BrCs	BrH	Br_2Mg	Br_2Ba	Br_2Zn
(QD) calc....	83,4	(- 3,96)	11,6	(- 6,41)	18,3	42,8	6,3	13,7
(QD) exp....	85,3	(- 4,41)	11,3	(- 6,73)	19,8	43,2	5,0	15,0

D'autre part, la loi des modules des (QL) conduit à :

$$\frac{(QL, X Cl^m) + (QL, X I^m)}{2} = (QL, X Br^m) - 2,15.m$$

La quantité (2,15 m.) est assez faible devant (QS) et (QI.). En conséquence :

$$\frac{(QS, X Cl^m) + (QS, X I^m)}{2} = (QS, X Br^m)$$

Même raisonnement pour les halogénures à *anion constant* des groupes de *cations variables* (K, Rb, Cs) et (Ca, Sr, Ba).

J'ai montré récemment (4) l'alignement approché des poids atomiques des éléments correspondants avec ceux des gaz nobles. Le fluor et le radium s'écartent le plus de la règle. Les coefficients angulaires sont un peu variables, mais toujours voisins de l'unité.

D'autre part j'ai : $\frac{A + Xe}{2} = Kr$ pour les gaz nobles. Donc la *règle de la moyenne s'applique à toutes les triades correspondantes*, c'est-à-dire dont les éléments successifs ont leurs numéros atomiques qui diffèrent de 18.

P ₁	A	K	Ca	Sc	Cl	P	S	Si	Al
P ₂	Kr	Rb	Sr	Y	Br	As	Se	Ge	Ga
P ₃	Xe	Cs	Ba	La	I	Sb	Te	Sn	In

La « règle de la moyenne » est forcément valable pour les poids moléculaires des corps R^mX^n où R est l'élément constant de valence (n) et X l'élément variable de l'une des neuf triades et de valence (m). Avec le poids atomique $P = N + 2.p$ de l'isotope le plus abondant de l'élément X d'ordre N, où p est le nombre de couples de neutrons non fixés aux positons (4), j'ai encore le même résultat $\frac{P_1 + P_3}{2} = P_2$ ou plus exactement :

$$P_2 + 3 \geq \frac{P_1 + P_3}{2} \geq P_2$$

$$2p_2 + 3 \geq p_1 + p_3 \geq 2p_2$$

Les (qs) des halogénures de lithium obéissent aussi à la « règle de la moyenne ». $\frac{ClLi + LiI}{2} = \frac{97,42 + 64,90}{2} = 81,2$ assez voisine de $LiBr = 83,72$. Or les (QS) des R^mX^n précédents s'alignent avec les (qs) correspondantes.

Donc d'une part, les (QS) suivent la « règle de la moyenne » et d'autre part, peuvent être considérées comme des fonctions linéaires du poids moléculaire des R^mX^n , ou du numéro atomique N de l'élément variable X, ou enfin de trois nombres entiers successifs. La loi linéaire entre (QS) et la température de fusion ou d'ébullition implique une « règle de la moyenne » pour ces deux températures ou encore de les envisager comme des fonctions linéaires de la

masse moléculaire ou du numéro atomique de l'élément variable X. Je retrouve là et je démontre certaines règles de De Forcrand (5). *Elles ne peuvent qu'être approchées* d'après les simplifications effectuées au cours du raisonnement ci-dessus.

* * *

Oswald a considéré les chaleurs d'ionisation équivalentes, avec le cation d'hydrogène pour base égale à zéro. J'ai préféré utiliser les (q) moléculaires, avec $\text{Na} = 69,0$ pour base. Chaque fois qu'on change de base, on change aussi la valeur des incréments. Si (q) est l'incrément dans le système à base $\text{Na} = 69,0$, et (Q) le même incrément dans le nouveau système $\text{Na} = 69,0 - k$ j'ai pour :

$$\begin{array}{ll} \text{les cations de valence } (n) & (Q_m) = (q_m) - n.k \\ \text{les anions} & (Q_x) = (q_x) + n.k \end{array}$$

Les incréments des ions d'un même élément dépendent de la valence :

Tl (+ 1) 10,5	Tl (+ 3) 4,7
Cr (+ 2) 62 ± 2	Cr (+ 3) 95 ± 2

Le fer fait exception. $\text{Fe}(+2) = \text{Fe}(+3) = 43,6$ à cause du choix de la base $\text{Na} = 69,0$. J'ai pris cette base d'abord pour que les incréments des principaux anions et cations soient positifs, ensuite pour réduire d'une unité le nombre des modules. Pour cette dernière simplification, j'ai considéré justement le métal usuel qu'est le fer et admis l'identité des modules des deux cations normaux. De telles considérations facilitent les calculs. Il est de plus évident que la connaissance de (k) n'est pas nécessaire dans la pratique. Cependant il est intéressant d'en connaître ne serait-ce qu'une valeur approchée. La thermochimie classique ne permet pas de résoudre un pareil problème.

Pour arriver à une solution, j'utilise le cycle de Born (5) que j'ai un peu modifié. Je considère un cristal ionique d'un halogénure métallique du type MX^n , où M est le métal de valence (n).

Am et Ax sont les énergies de transformation des éléments de leur état vrai à 18°, en gaz monoatomiques. Im et Ix sont les énergies d'ionisation des atomes gazeux précédents en ions gazeux de charge convenable. U est l'énergie réticulaire du cristal ionique, c'est-à-dire son énergie de formation à partir des ions gazeux. U' est l'énergie réticulaire de ce même cristal à partir des ions dissous dans le solvant mais non combinés à ce solvant. Em et Ex sont les énergies de solvation des ions gazeux amenés dans le solvant et correspondent à la déformation du solvant par les ions et à la fixation plus ou moins stable de molécules de solvant à ces ions dissous. Hm et Hx sont les énergies de solvation de Born-Haber à partir des ions gazeux.

$$\begin{aligned} (QL) &= (QS) + (QD) = (-Am - Im) + (Ix - Ax).n + U - U' + Em + \\ &\quad Ex.n = (Qm) + n.(Qx) \\ M &= Im + n.Hx = U - U' + Em + n.Ex = U + (QD) \end{aligned}$$

La théorie de la dissolution totale impose bien que (QL), H, (U-U') et ($E = E_m + n.E_x$) soient additives. Par contre, (QS), (QD), U et U' ne le sont pas ou le sont grossièrement.

Born admet que U est inversement proportionnel à la distance interatomique, ce que je vérifie assez bien avec les halogénures alcalins. Il ne peut en être ainsi pour U', car la différence (U-U') est additive. La chaleur de solvation de Born ne peut pas être rigoureusement du type simple admis par ce savant :

$$H_m = K/r.e$$

où (r) est le rayon de l'ion et (e) la constante diélectrique du solvant. Le phénomène est beaucoup plus complexe. Je le regarde comme la somme de l'effet de formation du cristal à partir des ions gazeux, de l'effet inverse de destruction de ce cristal dans le solvant en ions dissous qui n'ont pas encore réagi sur le solvant, enfin de l'effet de perturbation du solvant par le champ ionique et de fixation plus ou moins solide des molécules du solvant par les ions. La formule précédente ne tient pas suffisamment compte de ces deux derniers faits.

Aucune hypothèse n'est nécessaire sur U, U', ou E, pour calculer, à une constante près, les divers H_m et H_x . J'ai en effet :

$$\begin{aligned} Q_m &= (-A_m - I_m) + H_m \\ Q_x &= (I_x - A_x) + H_x \end{aligned}$$

A_m , A_x , I_m et I_x sont connues en valeur absolue à partir des mesures thermochimiques et spectroscopiques. La somme $H = H_m + n.H_x$, comme (QL) = $Q_m + n.Q_x$, ne dépend pas de cette constante. Si l'on passe du solvant (1) au solvant (2), en maintenant la dissociation totale, on a simultanément :

$$\begin{aligned} (QL\ 1) - (QL\ 2) &= (QD\ 1) - (QD\ 2) = H\ 1 - H\ 2 \\ Q_m\ 1 - Q_m\ 2 &= H_m\ 1 - H_m\ 2 \\ Q_x\ 1 - Q_x\ 2 &= H_x\ 1 - H_x\ 2 \end{aligned}$$

En partant de la relation du potentiel d'électrode, on trouve pour (Na) dans l'eau, à 18°, $H_m = 117,0$. Je calcule $(-A_m - I_m) = -145,4$. D'où $(Q.Na) = (-28,4)$ qui peut servir de nouvelle base, avec $(k) = 97,4$.

D'après cette valeur, j'ai calculé quelques Q_m et par là quelques H_m , que je compare avec les valeurs admises à partir de la méthode « du potentiel d'électrode ». Le tableau qui suit montre que les résultats sont satisfaisants. Ils le seraient moins avec ceux de Born ou de Webb.

	Li	Na	K	Rb	Cs	H	
Q_m	- 19,5	- 28,4	- 25,7	- 25,0	- 23,7	- 86,0	(Lautié)
I_m	+ 124,7	118,4	99,8	95,5	90,5	306,7	(Lautié)
A_m	+ 45,4	+ 27	+ 23	22	20	30	(1) Rabinowitsch et Thilo
	2	1	1	1	1	2	(2) Lautier
H_m	+ 150,6	117,0	97,1	92,5	86,8	270,7	Lautié
H_m	150,0	base	97,0	92	86	268	Pot. d'élec.

Les différences (Hm-H'm) calculées avec les données précédentes, seraient assez éloignées de celles de Fajans, à cause du choix des valeurs des Am et des Im.

$$\frac{H.K + H.Cs}{2} = H.Rb, \quad \text{approximativement.} \quad \text{De même,}$$

$$\frac{H.Cl + H.I}{2} = H.Br. \text{ J'en déduis sensiblement :}$$

$$\frac{U.MCl^* + U.MI^*}{2} = U.MBr^* \quad \text{et} \quad \frac{U.KX + U.BsX}{2} = U.RbX$$

Les Hm alcalins s'alignent par rapport aux Hx des halogènes - Hm = Hx. (0,5) + 66.

Divers alignements correspondants sont donc possibles.

Conclusions. — 1° Les règles de De Forcrand peuvent être considérées comme des cas particuliers de certaines de mes règles de correspondance et d'alignements.

2° La nouvelle base des modules des chaleurs moléculaires d'ionisation, déduite du cycle de Bora et des résultats sur les incréments des chaleurs d'hydratation de Born-Haber, est Na(+1) = -28,4 au lieu de Na(+1) = 69,0. Ce résultat ne peut être qu'approché, puisqu'il dépend de la précision à la fois sur la chaleur d'hydratation, sur la chaleur de sublimation, et sur la chaleur d'ionisation du sodium. Cependant l'ordre de grandeur semble assez correctement fixé. Pour les besoins usuels, il n'est pas nécessaire de recalculer les divers incréments moléculaires d'ionisation, par rapport à cette nouvelle base, bien que ce calcul soit simple et rapide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1313.
- (2) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1327.
- (3) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, .
- (4) R. LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 699.
- (5) DE FORCRAND, *J. Chim. Phys.*, 1917, 15, 117.
- (6) BORN, *Verh. d. dtsh. Phys. Gesel.*, 1919, 23, 13 et 678.

N° 42. — Sur la préparation de l'acide α -méthoxyphényl- γ -oxy-butyrique $\text{COOH}-(\text{OCH}_3-\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$; par M. M. LAPINÉ,

(16.11.1938.)

Ce produit a été obtenu par l'application de la méthode Carré et Libermann (1) au nitrile anisique. Je n'ai pu le préparer par aucune des méthodes classiques. En effet, chaque fois qu'on traite le chlorure d'anisyle par un cyanure alcalin en milieu alcoolique, il y a formation d'éther éthylanisique accompagnée d'une résinification plus ou moins forte. D'autres solvants (dioxan, benzène, oxyde butyle) ont été essayés sans plus de succès.

(1) CARRÉ et LIBERMANN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 264.

Lorsqu'on traite par le cyanure de potassium non pas le chlorure, mais l'iodure d'anisyle en milieu hydroalcoolique, la réaction se déclanche déjà à T ordinaire et le nitrile d'anisyle se forme en même temps que l'éther éthylanisique et ceci avec un rendement d'autant meilleur que la T est plus basse. Les résultats se trouvent en accord avec la publication de Kondo et Oshima (2) concernant la préparation de l'acide homoanisique.

40 g. de chlorure d'anisyle (3) sont mis en solution dans 80 cm³ d'éther, puis on y ajoute une solution aqueuse de IK (44 g. dans 80 cm³ d'eau). On agite à la machine à secousses pendant 15 heures, on décante la couche éthérée devenue rouge foncée et on chasse le solvant sous vide sans chauffer. On laisse environ 15 cm³ d'éther et on ajoute une solution hydroalcoolique de 16 g. CNNa dans 140 cm³ d'eau et 280 cm³ d'alcool. Cette solution est ajoutée en maintenant la T entre 6 et 8° (refroidissement dans l'eau glacée). La solution est gardée à la glacière pendant deux jours. Elle se sépare au début en deux couches, mais quand la réaction est déjà suffisamment avancée, elle redevient homogène.

On élimine la majeure partie du solvant sous vide, on extrait par l'éther, on sèche avec SO₂Na, anhydre, on filtre, on chasse l'éther et on fractionne sous vide.

La fraction passant entre 142 et 150° sous 12 mm. contient le nitrile anisique souillé par l'alcool anisique. Pour le débarrasser de ce dernier, on le traite par l'anhydride phtalique dans le benzène au bain-marie pendant 3 heures. On extrait avec une solution de carbonate de sodium et on sépare la couche benzénique. Cette dernière distillée encore une fois fournit le nitrile anisique pur.

Le nitrile anisique est un liquide visqueux, incolore bouillant à 157° sous 21 mm.

Le nitrile anisique ainsi obtenu est transformé en son dérivé sodé et condensé ensuite avec la chlorhydrine glycolique.

92 g. de nitrile anisique dans 40 cm³ d'éther sont traités par 7 g. d'amidure de sodium. On fait bouillir 15 min. pour chasser NH₃ et ajoute à nouveau 40 cm³ d'éther. Après refroidissement, on ajoute goutte à goutte 12,3 g. de monochlorhydrine de glycol dans 40 cm³ d'éther. Une fois la réaction terminée, on ajoute 50 cm³ d'eau, on décante la couche éthérée, on lave 3 fois à l'eau et on sèche sur SO₂Na, anhydre. On chasse l'éther et on rectifie dans le vide.

La fraction qui passe entre 118 et 120° sous 4 mm. est le nitrile de l'acide α-méthoxyphényl-γ-oxybutyrique.



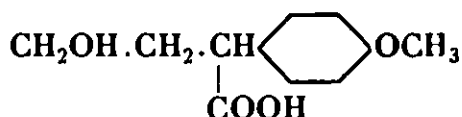
Trouvé N 7,40 Calc. N 7,30

La saponification ménagée de ce nitrile par la baryte concentrée a donné par précipitation à basse T (entre 0 et 2°) avec ClH dilué et ajouté goutte à goutte un produit huileux, très visqueux. Extrait à l'éther et séché après distillation de ce dernier, il cristallise au bout d'un certain temps. Recristallisé dans le benzène, il donne

(2) KONDO et OSHIMA, *Journ. Pharm. Soc. Japan*, 1935, 51, 979.

(3) QUELET, *C. R.*, t. 196, p. 1411 ; *Bull.* (3), t. 3, p. 1794.

des aiguilles incolores fondant à 90°. Ce produit est de l'acide γ -oxy- α -4-méthoxyphénylbutyrique.



Trouvé C 67,9

H 6,1

Calc. C 68,7

H 6,20

Ce produit se déshydrate facilement pour former la lactone correspondante.

L'étude d'autres oxyacides dérivés des nitriles alcoxyaromatiques ainsi que d'autres chlorhydrines est en cours.

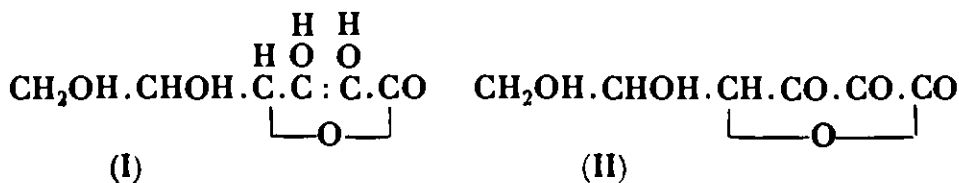
N° 43. — Formation d'oxamide, par oxydation de l'acide déhydroascorbique en solution ammoniacale, à l'aide de l'eau oxygénée; par Jacques PARROD.

(1.12.1938.)

Une solution d'acide *l*-ascorbique oxydé par la quinone, additionnée d'ammoniaque, donne l'oxamide par action de H_2O_2 ; cette propriété revient à l'acide déhydroascorbique et non à ses produits d'évolution.

Parmi les produits d'oxydation par l'air d'une solution ammoniacale d'acide *l*-ascorbique, il est possible d'isoler l'oxamide, ainsi que je l'ai communiqué dans une note précédente (1).

Sous l'influence d'oxydants doux, comme la quinone, l'acide ascorbique (I) perd deux atomes d'hydrogène; les solutions ainsi obtenues évoluent au cours du temps, en particulier la proportion d'acide ascorbique régénérable à froid par réduction par SH_2 , initialement voisine de 100 p. 100, tend vers zéro. De ces solutions, aucun composé défini n'a pu être isolé; il est cependant raisonnable d'attribuer la propriété précédente à une combinaison de formule (II), l'acide déhydroascorbique.



Contrairement à l'acide ascorbique, les solutions de cet acide oxydé par la quinone, ne donnent en milieu ammoniacal, au contact de l'air, que de faibles quantités d'oxamide. Il n'en est pas de même, si, au lieu d'oxyder le mélange par l'oxygène de l'air, on

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1938, 5, 938.

lui ajoute de l'eau oxygénée, alors apparaissent presque immédiatement de fines aiguilles d'oxamide. Le poids d'oxamide recueillie croît en même temps que le poids d'eau oxygénée, puis reste sensiblement constant. Si l'on opère avec une solution fraîchement préparée, ce poids maximum d'oxamide est voisin de celui qui aurait obtenu par oxydation d'une solution ammoniacale d'acide *l*-ascorbique par l'air; il décroît lorsque la solution utilisée vieillit, et, de façon approximative, dépend seulement de la concentration en acide ascorbique régénérable par SH_2 , que celle-ci diminue par dilution ou par vieillissement, le volume restant constant.

Ce serait donc l'acide déhydroascorbique, à l'exclusion de ses produits d'évolution, qui en présence d'ammoniaque donnerait l'oxamide sous l'action de l'eau oxygénée.

Il est possible de préciser sur un point particulier le mécanisme de cette réaction : l'ammoniac réagit très rapidement sur l'acide déhydroascorbique, préalablement à l'eau oxygénée. En effet, si à une solution d'acide *l*-ascorbique oxydé par la quinone, on ajoute un mélange d'ammoniaque et de H_2O_2 , la quantité d'oxamide recueillie est beaucoup plus faible que si H_2O_2 est ajoutée quelques secondes après NH_3 . Le temps qui sépare l'addition de NH_3 de celle de H_2O_2 , s'il ne dépasse pas 30 à 60 secondes, ne présente qu'une faible influence sur le poids d'oxamide recueilli. Il était d'ailleurs nécessaire de vérifier ce fait, pour que la comparaison des rendements en oxamide, faite précédemment présente un sens.

Il est maintenant permis d'éliminer, ou tout au moins de mettre en doute une hypothèse à première vue séduisante : en milieu ammoniacal (plus généralement, en milieu alcalin), l'acide *l*-ascorbique donnerait, sous l'action de O_2 , l'acide déhydroascorbique et l'eau oxygénée, puis par réaction de ces deux corps avec NH_3 se formerait l'oxamide. On se trouverait en effet dans le cas qui vient d'être examiné, où NH_3 et H_2O_2 agissent simultanément sur l'acide déhydroascorbique, et les rendements en oxamide seraient beaucoup plus faibles que ceux obtenus réellement.

L'ammoniac peut être remplacé par une amine primaire dont l'oxamide substituée correspondante est insoluble : *n* et *iso*-butylamine, cyclohexylamine. Les rendements obtenus sont encore comparables à ceux que donne l'oxydation par l'air de solutions d'acide *l*-ascorbique et de ces amines.

PARTIE TECHNIQUE.

Oxydation de l'acide l-ascorbique par la quinone. — 10 g. d'acide *l*-ascorbique, dont la pureté a été vérifiée par titrage à l'iode, sont dissous dans 200 cm³ (ou 100 cm³) d'eau distillée saturée d'éther. On agite énergiquement pendant 10 minutes avec une solution de 12 g. de quinone dans 300 cm³ d'éther saturé d'eau. Après repos, la couche aqueuse est filtrée pour éliminer la quinhydrone formée. On agite à nouveau avec une solution de 3 g. de quinone dans 100 cm³ d'éther saturé d'eau; la couche aqueuse est ensuite épuisée 5 ou 6 fois, chaque fois par 100 cm³ d'éther saturé d'eau; elle reste

légèrement colorée en jaune. Il est raisonnable d'admettre que la différence entre le volume initial et le volume recueilli est dû presque uniquement aux pertes mécaniques. La solution obtenue est conservée dans un flacon bien bouché; l'éther a l'avantage de la préserver des cultures microbiennes.

Dosage de l'acide déhydroascorbique. — 2 à 5 cm³ de la solution précédente sont introduits dans une fiole conique de 50 cm³ et dilués dans 35 cm³ d'eau distillée. On maintient saturé de SH₂ pendant 30 minutes, puis celui-ci est chassé presque totalement par un courant d'air ou d'azote assez rapide. On étend à 100 cm³, ajoute une dizaine de gouttes d'une solution d'acétate de plomb à 30 0/0, puis un excès d'une solution saturée d'acide oxalique. Les dernières traces de SH₂ et le soufre colloïdal se trouvent ainsi précipités. Après filtration et lavage, l'acide ascorbique est titré par l'iode *n*/10.

Influence du temps séparant l'addition de NH₃ de celle de H₂O₂. — Dans une fiole conique de 50 cm³, on introduit 5 cm³ d'une solution d'acide *l*-ascorbique oxydé par la quinone, puis 2 cm³ d'ammoniaque (*d* = 0,92), et ensuite, après un temps variable, 1 cm³ d'eau oxygénée de titre connu.

Après une nuit à la glacière, l'oxamide est recueillie sur filtre, lavée, séchée à l'étuve à 100° et pesée.

Dans un autre essai, l'ammoniaque et l'eau oxygénée ne sont pas ajoutées séparément, mais après avoir été mélangées.

Les quantités d'oxamide obtenues, sont indiquées dans le tableau ci-dessous; celles correspondant à la dernière expérience sont placées dans la colonne 0 sec.

1^{re} série d'expériences. — Les 5 cm³ de solution fraîchement préparée, utilisés dans chaque expérience, donnent par action de SH₂ 0,33 g. d'acide ascorbique, soit 0,0018 mol.-g.

H₂O₂ ajoutés : 0,00043 mol.-g.

2^e série. — Acide ascorbique régénérable par SH₂ : 0,19 g.; soit 0,0009 mol.-g.

H₂O₂ : 0,0089 mol.-g.

		Durées en secondes.....					
		0	2	15	30	60	300
1 ^{re} Série	{ Oxamide en mg.....	17	38	36	36	31	34
	{ Id. en 1/1000 mol.-g.....	0,19	0,43	0,41	0,41	0,38	0,38
2 ^e Série	{ Oxamide en mg.....	10	62	60	63	61	43
	{ Id. en 1/1000 mol.-g.....	0,11	0,70	0,68	0,71	0,69	0,48

Variation du poids d'oxamide en fonction de la quantité de H₂O₂. — Dans une fiole conique de 50 cm³, on introduit 5 cm³ d'une solution d'acide *l*-ascorbique oxydé par la quinone (concentration initiale en acide ascorbique : 5 0/0) puis 2 cm³ d'ammoniaque (*d* = 0,92) et presque immédiatement après 1 cm³ d'eau oxygénée de titre connu.

Une première série d'expériences est effectuée avec une solution fraîchement préparée (acide ascorbique régénéré par SH₂ 4,0 g. p. 100 cm³) et une deuxième série avec une solution abandonnée au préalable 24 h. à la température du laboratoire (acide ascorbique régénéré par SH₂ : 2,9 g. p. 100 cm³).

Voici le tableau indiquant les poids d'oxamide recueillis après une nuit à la glacière.

H_2O_2 en 1/1000 mol. g.	1 ^{re} Série		2 ^{me} Série	
	Ac. ascorbique régénéré 0,0011 mol. g. Oxamide obtenue		Ac. ascorbique régénéré 0,00082 mol. g. Oxamide obtenue	
	en mg.	en 1/1000 mol. g.	en mg.	en 1/1000 mol. g.
0,	17	0,19	11	0,12
0,09	19	0,21	—	—
0,18	24	0,27	—	—
0,45	41	0,46	—	—
0,9	61	0,69	43	0,48
1,8	77	0,87	60	0,68
3	78	0,88	—	—
4,5	75	0,85	56	0,63
9	74	0,84	57	0,64

Variation du poids d'oxamide en fonction du poids d'acide ascorbique régénérable par SH_2 . — Une solution de 10 g. d'acide *l*-ascorbique dans 100 cm³ d'eau est traitée par la quinone comme il a été indiqué en détail, plus haut.

1^{re} série d'expériences. — La solution utilisée vient d'être préparée ; elle donne par action de SH_2 7,2 g. d'acide ascorbique dans 100 cm³, soit 0,041 mol.-g.

Dans une fiole conique de 50 cm³, on introduit x cm³ de cette solution ($x = 1, 2, 3, 4, 5$), $(5-x)$ cm³ d'eau distillée, puis 2 cm³ d'ammoniaque ($d = 0,92$), et enfin 1 cm³ d'eau oxygénée à 100 vol. c'est-à-dire un excès important.

Après une nuit à la glacière, l'oxamide est filtrée et pesée.

x	1	2	3	4	5
Ac. ascorbique régénéré par SH_2 , en 1/1000 mol. g.....	0,40	0,80	1,2	1,6	2,0
Oxamide obtenue { en 1/1000 m. g.	0,23	0,54	0,80	1,0	1,2
en mg.....	21	48	71	89	105

A partir de ce tableau, il est facile de calculer par interpolation la quantité d'oxamide correspondant à un nombre quelconque de mol.-g. d'acide ascorbique régénérable par SH_2 compris entre 0,3/1000 et 2/1000.

2^e série d'expériences. — La solution utilisée est la solution précédente abandonnée 24 heures à la température du laboratoire.

Poids d'acide ascorbique régénérable par SH_2 dans 100 cm³ : 5,5 g. soit 0,031 mol.-g.

3^e série. — Durée du vieillissement 48 heures.

Poids d'acide ascorbique régénérable par SH_2 dans 100 cm³ : 4,0 g. soit 0,023 mol.-g.

4^e série. — Durée du vieillissement 4 jours.

Poids d'acide ascorbique régénérable par SH_2 dans 100 cm³ : 1,2 g. soit 0,0069 mol.-g.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau ci-dessous, en regard des quantités d'oxamide recueillies, figurent les quantités calculées à partir du tableau précédent correspondant à la première série d'expériences.

x	2 ^{me} Série		3 ^{me} Série		4 ^{me} Série
	2	5	2	5	5
As. ascorbique régénéré par H ₂ S en 1/1000 mol. g.....	0,60	1,50	0,46	1,15	0,34
Oxamide recueillie en 1/1000 mol. g.	0,34	0,81	0,27	0,66	0,18
Oxamide calculée	0,38	0,95	0,28	0,77	0,19

(Institut de Biologie-Physico-Chimique.
Laboratoire de M. Pierre GIRARD.)

BIBLIOGRAPHIE

La chimie des vitamines et des hormones ; par Joseph SIVADJIAN, Monographies de Chimie pure et appliquée, Gauthier-Villars, éditeur, Paris 1938.

Les recherches chimiques sur les vitamines et les hormones connaissent un succès prodigieux et, d'année en année, la physionomie de cette branche de la Biochimie se modifie profondément. Il y a deux ans, M. J. Sivadjan avait donné, dans la collection de Monographies publiées par Gauthier-Villars, sous la direction de M. H. Gault, une revue très documentée sur l'état des recherches chimiques dans le domaine des vitamines A, D, C, B₂, D₁, des hormones masculines, folliculaires et du corps jaune.

En accord avec l'éditeur, M. Sivadjan se proposait de compléter son travail en publiant périodiquement un supplément. Il a constaté qu'il n'est pas possible d'opérer de la sorte dans un domaine en pleine évolution, où les chercheurs de tous les pays travaillent avec une extrême activité et amassent des matériaux considérables. Il a donc décidé de refondre entièrement sa monographie.

La présente édition, qui comprend 236 pages et 1.060 références bibliographiques, comporte donc l'étude chimique complète des vitamines et des hormones. L'ouvrage est divisé en deux parties, dont la première est consacrée aux vitamines, et la deuxième aux hormones à structure cholanique. Outre les chapitres qui existaient déjà dans la première édition, celle-ci comprend deux chapitres supplémentaires consacrés respectivement à la vitamine E, ou vitamine de reproduction, et à l'hormone cortico-surrénale, qui possède comme les hormones sexuelles, la structure hydro-phénanthrénique. De plus, cette deuxième édition, tout en restant dans un esprit strictement biochimique, consacre une place plus grande que la précédente aux méthodes analytiques et aux études pharmacologiques et physiologiques.

Ernest KAHANE.

La dissolution. Mémoires de MM. LAVOISIER, GAY-LUSSAC, LEWEL, GERNEZ, LESCŒUR, RAOULT. Préface de M. H. Le Chatelier, membre de l'Institut. Les Classiques de la Découverte Scientifique. Gauthier-Villars, éditeur, Paris 1938 ; 1 vol. in-8°, 148 p. 21 francs.

Dans ce volume sont réunis un certain nombre de mémoires relatifs à la dissolution. On remarquera que la moitié d'entre eux ont trait au phénomène de sursaturation, phénomène banal dont toutes les particularités s'expliquent si facilement pour nous qu'elles sont connues des candidats au baccalauréat; la lecture de ces mémoires montrera quelles patientes recherches sont nécessaires pour aboutir à une interprétation simple d'un phénomène usuel et combien il est difficile de s'affranchir des idées courantes dans la discussion d'expériences puisque des hommes comme Gay-Lussac et Lœvel n'ont pas pu le faire. Cela n'a été possible pour Gernez que parce qu'il avait été intimement associé aux travaux de Pasteur sur la génération spontanée.

On trouvera, dans ce livre, beaucoup d'autres choses intéressantes que l'on ne peut malheureusement citer, mais qui sont clairement indiquées dans la remarquable préface de M. H. Le Chatelier; on peut même dire que c'est plus qu'une préface car elle complète l'ouvrage par l'exposé, en quelques pages, des principales recherches théoriques, dont beaucoup lui sont dues, sur la dissolution.

G. ALLARD.

Détermination des poids moléculaires. Mémoires de MM. Avogadro, Ampère, Raoult, van't Hoff, D. Berthelot. Avant-propos de M. R. Lespieau, membre de l'Institut. Les classiques de la Découverte Scientifique. Gauthier-Villars, éditeur, Paris 1938; 1 vol. in-8°, 165 p. 21 francs.

Tous les mémoires réunis dans ce volume sont du plus haut intérêt, tant par leur importance historique que par leur valeur propre. On sera heureux de trouver les passages essentiels du célèbre mémoire d'Avogadro dont tout le monde parle, mais que certainement bien peu de personnes ont lu. La lecture des mémoires de Raoult présente l'intérêt de montrer comment un grand savant examine une question sous toutes ses faces avant de publier ses résultats. Le mémoire de D. Berthelot fera connaître la méthode des densités limites, généralement mal connue des débutants. Ce livre est présenté par M. Lespieau dont les notes facilitent beaucoup la compréhension du texte. Signalons aussi un complément intéressant de M. Lespieau au mémoire de van't Hoff; ce complément est destiné à donner une démonstration rigoureuse d'une formule que van't Hoff n'avait démontrée qu'en négligeant quelques termes du second ordre.

G. ALLARD.

Die Methoden der experimentellen Chemotherapie. G. Schilling, 1 vol. in-8°, 104 p., 18 fig., Gustave Fischer, édit., Léna, 1938, bg. 4,50 rmk.

La chimiothérapie, dont le but est de détruire les parasites (bactéries, spirochètes, protozoaires, vers, etc.) qui infectent l'organisme, a été traitée dans cet ouvrage de façon essentiellement pratique. L'auteur indique les méthodes permettant de réaliser l'injection expérimentale, puis de mesurer l'activité des agents

servant à détruire ces germes pathogènes. Bien qu'une partie de cette monographie soit consacrée à la théorie de l'action chimico-thérapeutique, ce sont surtout les détails techniques de mise en œuvre des principales méthodes qui sont indiquées en détails; les procédés moins couramment employés sont seulement mentionnés.

Une table des matières et une table de noms d'auteurs complète ce manuel, bien présenté et facile à consulter.

Les métaux légers. Aluminium, Glucinium, Magnésium, Métaux alcalins. Mémoires de MM. Henri Sainte-Claire-Deville, Héroult, Bussy, Gay-Lussac, Thénard. Préface de M. L. Guillet, membre de l'Institut. Les Classiques de la Découverte Scientifique. Gauthier-Villars, éditeur, Paris 1938; 1 vol. in-8°, 166 p. 21 francs.

Halogènes et composés oxygénés du chlore. Mémoires de Scheele, Berthollet, Gay-Lussac et Thénard, H. Davy, Balard, Courtois, H. Moissan, Millon. Avant-propos de M. A. Damiens, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris. Les Classiques de la Découverte Scientifique. Gauthier-Villars, éditeur, Paris 1938; 1 vol. in-8°, 147 p. 21 francs.

On doit être reconnaissant à MM. L. Guillet et A. Damiens d'avoir réuni, dans ces deux volumes, les principaux mémoires relatifs à la découverte des métaux légers et des halogènes; les noms des auteurs de ces mémoires suffisent à en montrer tout l'intérêt. On verra, par l'exemple du chlore, la difficulté qu'ont éprouvé les premiers chimistes à décider si un corps était simple ou composé; par la comparaison des quatre halogènes, on verra comment les différences des propriétés, par ailleurs semblables, de ces éléments, n'ont permis leur découverte qu'à des époques assez éloignées les unes des autres: c'est ainsi qu'il s'est écoulé 112 ans entre la découverte du chlore et celle du fluor.

Enfin, ces ouvrages ont une autre importance: ils montrent, comme le souligne M. L. Guillet, en ce qui concerne les métaux légers, la part prépondérante qu'ont pris les savants français dans la découverte ou la préparation de ces éléments. G. ALLARD.

Traité de Chimie organique publié sous la direction de † V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin. Secrétaire de la rédaction, P. Baud. T. VIII, deux volumes grand in-8°, 1256 pages. Paris, Masson et C°, 1938.

Comme ce fut le cas pour le tome II, l'abondance des matières imparties par le plan général du *Traité de Chimie Organique* au tome VIII, a déterminé les éditeurs à le scinder en deux fascicules riches de 600 pages, environ, chacun.

Le fascicule 1 débute par l'étude des Quinones confiée à MM. H. Pariselle et A. Hieulle, suivie de celle des Cétènes exposée par MM. Sommelet (dont on se rappelle la Thèse d'agrégation sur ce sujet) et Marszak.

Puis M. Dolique consacre un article de 130 pages, comportant un millier d'indications bibliographiques, aux aldéhydes-alcools et aux cétones-alcools, limité aux seuls mais si nombreux termes « ne méritant pas le nom de sucres, soit à cause de l'insuffisance du nombre des exhydriles nécessaires pour faire apparaître les propriétés caractéristiques de ces composés, soit à cause de l'éloignement de ces propriétés spéciales, du fait même de la forme de la chaîne ».

La question si délicate des oses et des holosides a été confiée à MM. V. Hasenfratz et M. Frèrejacque. Ces deux auteurs, dont on connaît la particulière compétence en ce difficile domaine, ont comblé de la plus heureuse façon une importante lacune de la littérature chimique française dont le dernier mémoire sur ce sujet (limité d'ailleurs à la seule structure) est à notre connaissance, le remarquable rapport présenté par le regretté M. Bridel aux Journées de Chimie biologique de Strasbourg. Leur exposé débute par l'étude des généralités sur les oses : propriétés physiques, mutarotation, propriétés chimiques, fermentescibilité, caractères analytiques, mode de formation et de synthèse, configuration, suivie des monographies des aldoses, des cétooses, des méthylases, des désoses et des osones. Il se termine par un chapitre sur les holosides ordonné d'une façon semblable et comportant quatre monographies consacrées aux diholosides non réducteurs, aux diholosides réducteurs, aux triholosides et aux holosides divers.

Enfin, MM. H. Hérissé et J. Rabaté, dont tous les chimistes connaissent les belles recherches personnelles sur ce sujet, consacrent un dernier chapitre à de substantielles et limpides généralités sur les hétérosides.

Le fascicule II a été lui aussi et c'est là véritablement l'une des règles générales qui a présidé à l'élaboration du *Traité de Chimie Organique*, confié à une série de spécialistes, dont la compétence pour chaque matière étudiée est de notoriété.

C'est M. Schoen qui traite de l'amidon et l'on doit à MM. Duclaux et G. Champetier une très importante étude de la Cellulose que les auteurs, donnant une preuve vraiment objective de la conscience qu'ils ont apportée à l'accomplissement de leur tâche ont voulu compléter, *in fine*, par un *addendum* résumant les travaux de la dernière heure. Il convient de signaler d'une façon particulière, les chapitres consacrés par MM. Duclaux et Champetier aux propriétés physiques et à la constitution de la cellulose.

Dans un chapitre très condensé M. Battegay a résumé ce qu'il faut connaître de la soie artificielle, soulignant l'importance de l'industrie à laquelle elle a donné lieu et faisant ressortir la suprématie de la soie de viscose.

M. P. Baud consacre un chapitre de 130 pages aux industries des matières amylacées, considérant successivement l'industrie des féculs et des amidons et celle des sucres. Parmi ces derniers, l'industrie du saccharose est l'objet d'un développement étendu. L'auteur y envisage successivement, la fabrication du sucre de canne et du sucre de betteraves se chiffrant, respectivement, par l'énorme production annuelle de 18 millions et de 10 millions de

tonnes. De tels chiffres marquent combien le chimiste, même purement théoricien, ne saurait se désintéresser de ces questions. L'exposé qu'en fait M. P. Baud est d'ailleurs plein d'attrait et d'enseignement.

M. Lichtenberger traite de l'industrie de la carbonisation des bois avec la compétence qu'ont déjà pu apprécier les lecteurs lors de la parution des précédents volumes du *Traité de Chimie Organique*. L'auteur s'est tracé comme programme « de rendre la physionomie nouvelle prise par la technique de la carbonisation depuis vingt ans » technique en pleine évolution « la carbonisation proprement dite étant devenue un élément de tout un ensemble de fabrications plus complexes en état d'équilibre avec les fabrications synthétiques concurrentes ».

Le fascicule II prend fin avec les articles de M. J. Amiel sur les aldéhydes-phénols et sur les cétones-phénols dont la bibliographie arrêtée au début de l'année dernière seulement, comprend près de 1.500 indications et en fait un exposé très à jour.

Nous ne voulons pas terminer cette présentation sans féliciter les éditeurs du soin qu'ils continuent à apporter à la publication du *Traité de Chimie Organique* et de l'effort qu'ils font pour en maintenir le prix dans les limites peu éloignées de celui des premiers tomes parus.

O. BAILLY.

Die Theorie der Komplexität und der Allotropie, par A. SMITS (XII + 372 p.) Verlag, Chemie éditeur, Berlin.

Liste des chapitres : I. Introduction; II. Représentation dans l'espace (P, T, x) d'un système pseudo-binaire; III. Relations entre systèmes unaire et pseudo-binaire; IV. Remarques sur les cas d'un pseudo-système ternaire; V. Explication des anomalies de tension de vapeur ou de point de fusion décrites dans les chapitres précédents; VI. Circonstances favorables à l'apparition de la complexité (dessiccation poussée, basses températures; VII. Pseudo-systèmes dont on connaît les pseudo-constituants; VIII. Nouvelles considérations sur l'équilibre interne dans les solides; IX. Transformation dans l'anhydride sulfurique; X. Recherches au moyen de l'effet Raman; XI. Transformations et équilibre internes dans les solides à réseau ionique; Appendice : considérations sur les courbes d'équilibre interne des phases gazeuses ou condensées.

M. Smits a développée une théorie bien connue suivant laquelle les systèmes à un constituant, ou systèmes unaires, ou corps purs, comporteraient des molécules de diverses espèces entre lesquelles l'équilibre s'établirait plus ou moins lentement, suivant la nature du corps considéré et suivant les conditions expérimentales (température, présence de catalyseurs, par exemple des traces d'eau...). Suivant cette théorie, la complexité des phases serait un phénomène général dont les exemples classiques de tautométrie représenteraient des cas limites. La lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre permet alors d'isoler des systèmes réellement unaires, formés de molécules de même espèce. Cette conception, déjà exposée dans la « Theorie der Allotropie » est reprise avec les

développements que permettent les recherches effectuées depuis lors. Par la différence des titres, l'auteur a voulu marquer qu'il ne s'agit pas d'une nouvelle édition, complétée, de son premier ouvrage : en effet certains chapitres descriptifs de celui-ci n'ont pas trouvé place dans le nouveau volume, qui comporte cependant un exposé complet et homogène des idées de l'auteur.

L'accent est placé sur le caractère général de la théorie : ainsi, dans le chapitre VI, l'hydrogène gazeux est traité comme une phase complexe, à cause de l'existence des variétés para et ortho ; le chapitre VII, consacré à des exemples organiques, traite divers exemples d'isomérisie (cis-trans, céto-énolique) de polymérisie, y compris le cas particulier des radicaux libres. L'auteur insiste d'autre part sur les méthodes physiques modernes comme la spectrographie infra-rouge, ou Raman, grâce auxquelles on peut mettre en évidence la complexité des phases dans lesquelles l'équilibre s'établit rapidement, complexité qui risque fort d'échapper aux méthodes usuelles dérivées de l'analyse thermique.

Un important appendice définit les conditions d'utilisation et d'interprétation des diagrammes.

La présentation de l'ouvrage est parfaite. Une table des matières détaillée et un ample index des matières et des auteurs permettent de l'utiliser pleinement et facilement.

J. GUÉRON.

Advances in the Therapeutics of Antimony, H. SCHMIDT et F. M. PETER, 1 vol. in-8°, X + 257 p., 10 diagr., C. Thieme, édit., Leipzig, 1938, br. 18 rmk, rel. 19,50 rmk.

Si les premiers essais d'application thérapeutique de l'antimoine remontent aux temps de l'alchimie il n'y a guère qu'une trentaine d'années que le problème a été abordé avec méthode et persévérance ; depuis, les progrès ont été très rapides et considérables : le présent volume met en lumière l'ensemble des connaissances acquises.

Actuellement la majeure partie des applications thérapeutiques de l'antimoine intéresse les infections microbiennes notamment d'origine tropicale et qui provoquent des atteintes soit générales, soit locales ; ces applications se réfèrent aussi bien à la médecine humaine qu'à la médecine vétérinaire.

La première partie du volume comprend l'étude des diverses variétés de leishmaniasis, de la trypanosomiase, de la lèpre et des diverses maladies cutanées qui s'en rapprochent plus ou moins. Un grand nombre d'affections ont d'ailleurs été soumises à la thérapeutique antimonienne avec un bonheur variable : tuberculose, pneumonie, encéphalite, fièvre ondulante, etc.

Les affections des animaux correspondant aux affections humaines relèvent de la même thérapeutique ; ce sont surtout les leishmaniasis et les trypanosomiasis, ainsi que certaines affections des muqueuses qui en bénéficient.

La troisième partie du traité est consacrée aux préparations antimonieuses ; suivent des études sur les infections expérimentales,

des notes pharmacologiques et l'index des principales formules à base d'antimoine.

L'ensemble est d'un grand intérêt et constitue une heureuse synthèse des connaissances acquises sur cet aspect de l'antimoine.

Vitamine und hormone und ihre technische darstellung ;
S. Hirzel, éditeur, Leipzig, 1938.

L'évolution rapide, au cours des dernières années, de la question des Vitamines et des Hormones, a conduit l'éditeur de la collection « Chemie und Technik der Gegenwart » à faire paraître une monographie sur ce sujet. Selon le plan primitif, l'ouvrage devait comporter un seul volume, mais ce cadre s'étant révélé trop étroit, c'est en 4 fascicules que paraît « Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung ». Le premier d'entre eux comprend l'exposé général des recherches sur les Vitamines et les Hormones ; les suivants traitent successivement des préparations, des vitamines, des hormones non sexuelles et des hormones sexuelles.

Erster Teil : « Ergebnisse der Vitamin-und Hormonforschung » ; Dr H. BREDERECK et Dr R. MITTAG, 2^e édition.

Ce premier fascicule, édité en 1936 et rapidement épuisé, a dû être complété et mis à jour car en deux ans la question a considérablement évoluée (synthèse de la Vitamine A, nouvelle structure et synthèse de la Vitamine B, nouvelles connaissances sur la Vitamine D, Vitamine E, etc.).

Dans une première partie sont groupés les différents résultats relatifs aux Vitamines A, B, C, D, E, H, J, K, P. et aux Provitamines, les relations existant entre les diverses Vitamines et Provitamines étant passées en revue pour chacune d'entre elles. Un bref exposé des caractères généraux de chaque produit en précède l'étude chimique ; les connaissances relatives à l'établissement de la structure et à la synthèse de chacun d'eux sont soigneusement analysées à la faveur des travaux les plus récents.

Une deuxième partie est consacrée aux Hormones. Les Hormones sexuelles sont étudiées en premier lieu : Hormones du groupe de l'Androstérone, Hormone du groupe de l'Oestrone et enfin Hormones du Corps Jaune. Leur spécificité est discutée ; un tableau d'ensemble résume les relations existant entre le Cholestérol et ses divers groupes de substances.

L'Insuline, l'Adrénaline, l'Hormone corticale, la Thyroxine sont examinées ensuite. Un exposé de quelques pages est consacré aux données physiologiques relatives à la parathormones, aux Hormones hypophysaires (de croissance, gonadotropes, thyrotropes, parathyrotropes, etc.) et aux Hormones épiphysaires, à celles du cœur et de la circulation, de l'intestin, etc.

Un dernier chapitre est consacré aux Hormones des plantes : auxines, hétéroauxine, bios.

Une abondante bibliographie (427 références) et un Index alphabétique terminent cet intéressant ouvrage.

Dritter Teil: Darstellung von Hormonpräparaten (außer Sexualhormonpräparaten): Dr. E. VINKE.

Ce fascicule constitue la troisième partie de l'ouvrage. Il contient un grand nombre de données techniques, relatives à la préparation des Hormones non sexuelles. Un exposé d'ensemble résume tout d'abord les différentes méthodes utilisées pour la séparation des extraits hormonaux et des hormones. Sont successivement examinées : l'Insuline, la Thyroxine, la Parathormone, l'Adrénaline, l'Hormone corticale, les Hormones hypophysaires, etc. et enfin les Phytohormones. Chaque chapitre est accompagné d'une bibliographie importante, d'une liste de brevets, et d'un tableau comparatif où sont rassemblées les différentes spécialités pharmaceutiques à base d'hormones, avec l'indication de leur activité physiologique. A la fin de l'ouvrage, se trouve un index des noms d'auteurs et un index alphabétique des matières.

R. VIALARD.

Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie; VIII^e édition.

Edité par Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin, 1938.

Le fascicule suivant vient d'être publié :

N° 25, Césium, 2^e fascicule, pages 105 à 268. Un volume 26 × 18, prix 21 fr. 25 RM. Ce volume, qui termine la série consacrée au césium, traite de la préparation et des propriétés physiques et chimiques des composés du césium, tant minéraux qu'organiques. On y trouvera également la description des systèmes binaires ou multiples entre les sels de césium et ceux des autres métaux alcalins. L'ouvrage est terminé par une courte revue des recherches récentes sur l'ékaécésium (élément 87), est un aperçu de ses propriétés physiques présumées.

La bibliographie est arrêtée en décembre 1937. M. BASSIÈRE.

Spectrochemical analysis in 1938 ; par M. F. TWYMAN F. R. S. publié par Adams Hilger Ltd, 98, St-Pancrasway, Londres N. W. 1, septembre 1938.

La Société Hilger publie ce petit ouvrage qui complète très heureusement les « Spectrochemical abstracts » 1933-1938, parus récemment. Un premier chapitre résume d'une manière succincte mais suffisamment claire les progrès de l'analyse spectrochimique durant la période 1933-1937 et donne les références des livres et des tables indispensables aux spectrochimistes. Un deuxième chapitre est consacré à l'analyse quantitative spectrochimique avec l'emploi du microphotomètre et un troisième chapitre aux causes de désaccord entre les déterminations chimiques et spectrochimiques. Les renseignements pratiques sont ensuite fournis sur la réalisation des circuits pour l'obtention des étincelles. Enfin un dernier chapitre dû à M. A. C. Candler donne les éléments nécessaires de la théorie des spectres et la signification des symboles et des termes employés couramment en spectrographie. Cette partie constituera un guide précieux pour les spectrochimistes, il facilitera grandement à ceux

qui ne sont pas des spécialistes la lecture des mémoires traitant de la spectrographie. La Société Hilger annonce une traduction allemande et une traduction française pour le début de l'année 1939.

G. C.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8^e édition.

N^o d'ordre 27, Magnésium. Partie B, 3^e fascicule, 90 pages, édité par Verlag Chemie, Berlin, 1938, 12 R. M.

Dans le précédent fascicule, paru en juin dernier, on avait traité partiellement les combinaisons magnésium-carbone. Dans le présent ouvrage, on poursuit cette étude : cyanure, cyanamide, cyanate, sulfocyanate, sels de magnésium des premiers termes des acides gras, etc., puis on examine les diverses combinaisons de magnésium avec le silicium : siliciure, silicates et fluosilicate ; avec le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth.

La bibliographie est arrêtée, fin avril 1938.

H. G.

ERRATA

Mémoire n^o 182, *Bull.* 1938, 5, 1565, J. BARBIERE et J. MATTI, p. 1567, supprimer la dernière ligne du texte et la remplacer par :

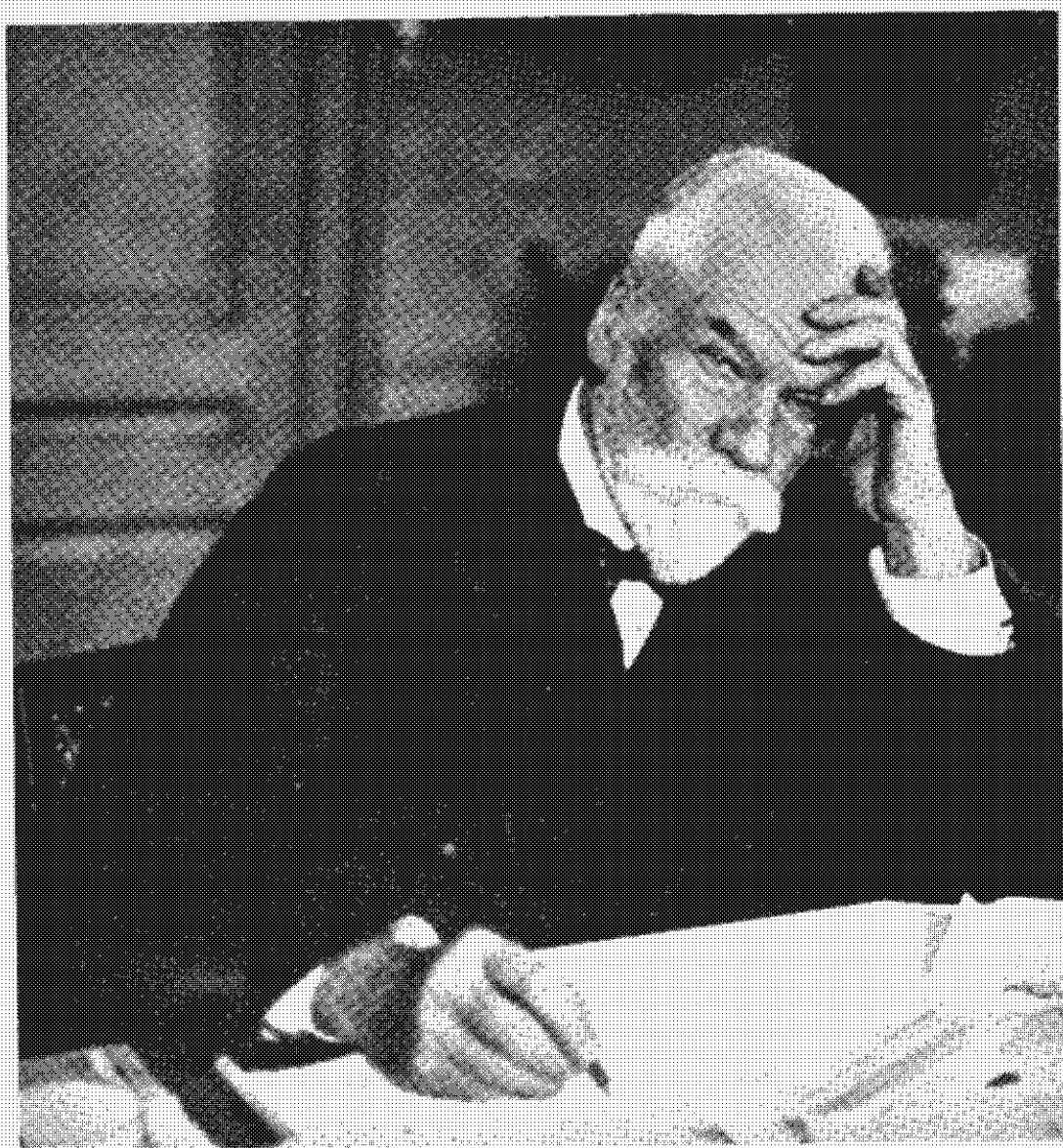
Diéthylamino-3-diméthylol-2.2-propanol-1.

La base est soluble dans l'eau. Eb : 174° sous 2,3 mm.

Le chlorhydrate est recristallisé dans de l'acétone anhydre additionnée d'alcool absolu. Il est très hygroscopique. Aiguilles prismatiques. P. F. : 97° (petit tube).

Analyse	Trouvé	Cl 15,59	Calculé pour $C_9H_{11}O_3NCl$	Cl 15,60.
---------	--------	----------	--------------------------------	-----------

Page 1567, lire : *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1155, au lieu de : 1937, 5, 155.



M. ERNEST SOLVAY
1838-1922

LA VIE ET L'ŒUVRE D'ERNEST SOLVAY

par **M. René ÉTIENNE**,

Inspecteur Général des Mines

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines.

**Conférence faite devant la Société Chimique de France,
le 3 Novembre 1938,**

**à l'occasion de la célébration du Centenaire de la naissance
d'Ernest SOLVAY.**

Le 16 avril 1838, il y a à peine plus de cent ans, Ernest SOLVAY naissait à Rebecq, petit village du Brabant wallon, à une trentaine de kilomètres au sud de Bruxelles.

Son père, Alexandre SOLVAY était à la fois maître carrier et raffineur de sel. Derrière la maison paternelle, il y avait un atelier où se faisait le raffinage du sel. C'est là qu'Ernest SOLVAY a passé son enfance courant entre les sacs de sel et regardant du matin au soir les opérations de dissolution, d'évaporation, de cristallisation, qui constituaient le travail du sel.

Ernest SOLVAY, qui n'était pas d'une santé très robuste, ne fit que des études sommaires et il revint de bonne heure à la maison, où il aidait son père tout en occupant ses loisirs à de nombreuses lectures, à des essais divers d'électricité ou de chimie.

Il avait un oncle maternel, Florimond SEMET, qui dirigeait une petite usine à gaz, à Saint-Josse, dans un des faubourgs de Bruxelles. La famille Semet était une famille d'origine française, très connue dans le Nord de la France où elle avait des intérêts dans de nombreuses affaires de gaz.

En 1859, M. Semet proposa à son neveu Ernest de le prendre avec lui pour l'aider dans la direction de l'usine à gaz.

A Saint-Josse, Ernest SOLVAY se mit au travail avec ardeur, exerçant son esprit inventif sur toutes les parties de la fabrication du gaz. C'est ainsi qu'il imagina successivement divers perfectionnements concernant le lavage, l'épuration du gaz, la séparation du goudron, la régularisation de la pression du gaz. Un dispositif ingénieux permettant d'éviter l'obstruction des conduites de gaz lui valut même les félicitations de l'Assemblée des actionnaires et une gratification de 2.000 francs.

Il s'attaqua ensuite au problème de la concentration des eaux ammoniacales. Ces eaux ammoniacales à basse teneur encom-

braient alors les usines à gaz. Par la concentration, on pouvait les valoriser et en faciliter l'évacuation. Pour réaliser cette opération, Ernest SOLVAY chauffait les eaux ammoniacales et en dégagait le gaz carbonique et l'ammoniaque. Il cherchait ensuite à recueillir ces gaz dans un volume de liquide aussi réduit que possible.

La découverte du procédé.

Après avoir employé, pour recueillir les gaz, l'eau ordinaire, il eut un jour l'idée — qu'à première vue on serait tenter de trouver peu rationnelle — de remplacer l'eau ordinaire par l'eau salée et c'est ainsi qu'il fut amené à faire barboter ensemble le gaz carbonique et l'ammoniaque dans une solution de chlorure de sodium. Il constata, à sa grande surprise, la production d'un précipité blanc qui se révéla être du bicarbonate de sodium.

En réfléchissant aux conditions dans lesquelles ce précipité s'était produit, il pensa qu'il s'était formé tout d'abord de l'ammoniaque bicarbonatée et que celle-ci avait ensuite effectué avec le chlorure de sodium une double décomposition.

Il vérifia l'exactitude de cette hypothèse en faisant réagir directement le sesquicarbonate d'ammoniaque sur l'eau salée et en constatant que l'on obtenait bien, dans ces conditions, le précipité de bicarbonate de sodium.

Il eut tout de suite l'intuition de l'importance de cette réaction qui permettait d'obtenir directement à froid la soude bicarbonatée à partir du chlorure de sodium, tandis que le procédé Leblanc, alors en usage, nécessitait la réalisation d'une suite de réactions effectuées à température élevée.

Il décida de poursuivre son étude. L'oncle Semet laissait faire, dans l'espoir que son neveu trouverait peut-être un moyen de le débarrasser des eaux ammoniacales.

Ernest SOLVAY, plein d'enthousiasme, prit, le 15 avril 1861, son premier brevet. Il avait exactement 23 ans.

Le brevet portait comme titre : *Fabrication industrielle du carbonate de soude au moyen du sel marin, de l'ammoniaque et de l'acide carbonique.*

C'était un simple brevet de principe, très court, sans description d'appareillage. Il était déjà dans les grandes lignes, conforme au procédé actuel.

Ernest SOLVAY, ayant obtenu une mise de fonds de sa famille, résolut, avec le concours de son frère Alfred, son cadet de deux ans, d'organiser une petite installation d'essais à Schaerbeek, sur la place du Marché (qui porte aujourd'hui son nom).

Les premiers résultats obtenus furent encourageants et Ernest SOLVAY eut l'idée d'offrir son procédé à divers établissements belges de produits chimiques.

Ces démarches n'aboutirent pas, mais, en les poursuivant, Ernest SOLVAY eut l'occasion de consulter un avocat qui s'appelait Eudore PIRMEZ. C'était un homme très versé dans les affaires et qui devait, par la suite, jouer dans son pays un rôle politique important.

M. Pirmez questionna naturellement Ernest SOLVAY sur la valeur du brevet et lui suggéra de faire quelques recherches d'antériorité.

Au cours de ces recherches, Ernest SOLVAY apprit, à sa grande stupéfaction, que la réaction qu'il avait rencontrée et qu'il croyait nouvelle était connue depuis plus de cinquante ans et qu'elle avait fait l'objet de nombreuses tentatives de réalisation.

Les tentatives antérieures.

Arrêtons-nous quelques instants sur ces tentatives : leur nombre, leur importance, la qualité de ceux qui les ont poursuivies, font ressortir davantage encore le mérite d'Ernest SOLVAY.

On sait aujourd'hui que la réaction fut signalée pour la première fois par Augustin FRESNEL, le grand Fresnel, l'illustre auteur de la théorie de la Lumière.

En 1811, à peine sorti de l'Ecole Polytechnique et quelques années avant d'entreprendre les recherches de physique mathématique qui devait le rendre célèbre, il avait exécuté un certain nombre de travaux de chimie. Il était tombé sur la fameuse réaction dont il avait, lui aussi, compris l'importance. Et il avait aussitôt fait demander, par un de ses amis, l'avis de Vauquelin et de Thénard.

Le monde industriel commençait alors à s'occuper de la mise en œuvre du procédé Leblanc et, dans l'enthousiasme des premières réalisations, on était peu disposé à s'occuper du nouveau venu.

D'ailleurs, Fresnel ne s'était nullement préoccupé de récupérer l'ammoniaque et celle-ci était encore à cette époque, un produit rare et cher. La réaction découverte par Fresnel n'était certainement pas mûre pour un développement industriel important.

Elle était pourtant tellement séduisante dans sa simplicité que, quelques années plus tard, elle fut reprise de divers côtés.

En 1838 notamment (l'année même de la naissance d'Ernest SOLVAY) deux anglais, DYAR et HEMMING prenaient un brevet basé sur la même réaction, bientôt suivi, en 1840, d'un brevet français où se trouvaient indiquées tout au long les grandes lignes du procédé actuel, y compris la régénération de l'ammoniaque par la chaux.

Dyar et Hemming s'efforcèrent de réaliser industriellement leur procédé. Après deux ans d'efforts infructueux, ils abandonnèrent.

Mais peu de temps après, les essais furent repris dans l'usine de Newton par l'industriel anglais MUSPRATT, une des grandes figures du procédé Leblanc. Un an d'essais : 200.000 francs de perte.

A diverses reprises, la réaction tente de nouveaux inventeurs principalement en Angleterre et en France.

GOSSAGE, une autre grande figure du procédé Leblanc, Deacon lui-même, le célèbre inventeur du procédé de fabrication du chlore, après des essais prolongés sont obligés d'abandonner.

En 1854, deux ingénieurs français de grand mérite, SCHLOESING et ROLLAND entreprennent à leur tour des essais à Puteaux, aux environs de Paris, après avoir pris plusieurs brevets d'appareillage. Pendant quatre ans, ils essaient de mettre au point le procédé dont les principes avaient été posés quatorze ans auparavant par

Dyar et Hemming. Mais, malgré la méthode et le soin avec lesquels leurs essais sont conduits, ils doivent, en 1858, abandonner et fermer l'usine, après avoir dépensé 1.500.000 francs.

La lutte pour le succès.

Ernest SOLVAY et son frère, en prenant connaissance de tous ces précédents et de tous ces échecs, eurent un moment d'hésitation. D'ailleurs, l'illustre chimiste belge Stas, consulté, déclarait le procédé trop délicat pour être appliqué industriellement.

Sans la conviction ardente d'Ernest SOLVAY, les deux frères auraient peut-être abandonné leur tentative. Ils furent encouragés à continuer par M. Pirmez. Celui-ci émit l'opinion que si des ingénieurs, aussi éminents que Schloesing et Rolland avaient pu dépenser des sommes aussi considérables pour tenter la création de la nouvelle industrie, c'est qu'il devait y avoir à sa base un principe de valeur.

Comme le remarquait plus tard Ernest SOLVAY :

« On voit que les financiers, ne jugeant pas toujours les choses à la façon des inventeurs, peuvent parfois trouver des raisons d'espérer précisément où ceux-ci pourraient en trouver de désespérer ».

Et c'est ainsi que fut fondée en 1863 la Société SOLVAY et C^{ie}, au capital de 136.000 francs, sous la forme de commandite simple, qui convenait bien au groupe familial qui s'intéressait seul à l'affaire.

L'usine d'exploitation fut construite à Couillet dans le bassin charbonnier de Charleroi entre le chemin de fer et la Sambre. La production prévue était de 12 tonnes par jour.

L'usine fut mise en marche en janvier 1865. Les dispositifs utilisés étaient ceux qu'Ernest SOLVAY avait décrits dans son second brevet, daté de novembre 1863, qui réalisait pour l'ensemble de la fabrication un travail presque entièrement mécanique.

Des difficultés nombreuses se présentèrent immédiatement.

L'acide carbonique n'était pas absorbé. La distillation de l'ammoniaque fonctionnait difficilement, etc., etc.

Après cinq mois de travail opiniâtre l'usine ne produisait encore que 200 kg. de soude par jour.

Et pourtant les deux frères se relayaient nuit et jour. Ernest SOLVAY était à la fois : directeur, ingénieur, surveillant, dessinateur, chimiste, ouvrier monteur, tandis qu'Alfred était : comptable, caissier, magasinier, exportateur, etc.

Naturellement, pendant ces essais, les ressources des deux frères fondaient rapidement. Après un accident survenu en mai 1865 et nécessitant la reconstruction de deux appareils, le capital se trouva complètement englouti.

Heureusement, un petit héritage étant survenu, le père, Alexandre Solvay, de l'assentiment de tous, l'affecta à l'entreprise des jeunes gens. Et l'on put repartir.

En octobre 1865, un nouvel appareil fut mis hors de service et

cette fois, l'usine dut s'arrêter. Il aurait fallu de nouveaux capitaux et les commanditaires hésitaient à les fournir. C'était le désastre.

C'est à ce moment que la mère d'Ernest et d'Alfred SOLVAY, une femme admirable qui avait toujours entouré ses enfants d'une affection aussi intelligente que dévouée, qui les avait encouragés et soutenus aux heures difficiles, tenta une suprême démarche. Celle-ci fut couronnée de succès.

Un nouveau carbonateur fut installé et, quelques mois plus tard, en juin 1866, l'usine produisait régulièrement 1.500 kg. par jour. Un an plus tard, cette production était doublée et l'on atteignait 3.000 kg.

Les deux frères, à force de travail et d'opiniâtreté, avaient enfin franchi la ligne étroite qui sépare le succès de l'échec. L'existence de la Société était dorénavant assurée.

À l'Exposition Internationale de Paris de 1867, le procédé SOLVAY avait fait une timide apparition, à peine remarquée, mais quelques années plus tard, en 1873, le Jury de l'Exposition Internationale de Vienne décernait à la Société SOLVAY et C^{ie} le Diplôme d'honneur et faisait par là même connaître au monde industriel que le problème de la fabrication économique de la soude à l'ammoniaque était définitivement résolu.

Pourquoi Ernest Solvay a réussi.

Avant d'aller plus loin, essayons de démêler les raisons pour lesquelles avaient échoué toutes les tentatives antérieures. Nous verrons ensuite qu'Ernest SOLVAY a apporté de nouveau et ce qui lui a permis de réussir.

Les échecs antérieurs tenaient à des causes multiples.

La difficulté qui a le plus frappé les contemporains était la récupération de l'ammoniaque. L'industrie de l'ammoniaque, à cette époque, était encore rudimentaire. On l'extrayait principalement des eaux-vannes. On commençait à peine à utiliser les eaux ammoniacales des usines à gaz. Mais, de toute façon, l'ammoniaque était chère par rapport à la soude et une récupération insuffisante devait mettre rapidement la fabrication en péril.

Une autre difficulté d'ordre général tenait aux importantes manipulations de liquides et de gaz auxquelles le procédé donnait nécessairement lieu. La mécanique des fluides n'étant pas encore très développée et ces opérations n'étaient pas entrées dans la pratique courante de l'industrie chimique.

Enfin, et c'était là sans doute le point essentiel, la réaction principale est une réaction très lente. Les appareils qui avaient été successivement conçus pour réaliser l'absorption du gaz carbonique par les saumures ammoniacales s'étaient révélés nettement insuffisants.

À ces difficultés générales, il semble qu'en France tout au moins, se soient ajoutées quelques difficultés fiscales.

Schloesing et Rolland se sont plaints amèrement de la rigueur du fisc. Le sel destiné aux fabrications chimiques payait en France, à

cette époque, le même impôt que le sel destiné à la consommation : impôt énorme de 10 francs par cent kilos, ce qui représentait environ dix fois la valeur commerciale de la matière.

Or, cet impôt pesait plus lourdement sur la soude à l'ammoniaque que sur la soude Leblanc. La soude à l'ammoniaque utilisant une réaction d'équilibre où le rendement se tient entre les deux tiers et les trois quarts nécessite, en effet, un peu plus de sel que la soude Leblanc. Schloesing et Rolland accusaient une consommation de 1.800 kg. de sel par tonne de soude au lieu des 1.500 kg. que consommait la soude Leblanc. Il en résultait pour le procédé à l'ammoniaque une surcharge de 30 francs par tonne de soude.

Mais, comme l'a fait remarquer Ludwig Mond, cette surcharge était relativement faible par rapport au prix de la tonne de soude qui atteignait alors 650 francs. D'ailleurs, l'impôt sur le sel fut supprimé pour les fabrications chimiques quelques années plus tard, sans que Schloesing et Rolland songeassent à reprendre leur fabrication.

Ernest SOLVAY se trouva devant les mêmes difficultés générales.

Il avait déjà la pratique de la distillation des eaux ammoniacales. Il s'était également, à l'usine à gaz de Saint-Josse, familiarisé avec le maniement des gaz et des liquides et, grâce à son opiniâtreté, à l'observation attentive et tenace de toutes les parties de la fabrication, il arriva, au bout de quelques années, à réduire suffisamment les pertes d'ammoniaque.

D'autre part, Ernest SOLVAY conçut de bonne heure un appareil puissant permettant, dans des conditions suffisamment rapides, l'absorption du gaz carbonique par la saumure ammoniacale. La colonne SOLVAY est devenue rapidement célèbre et elle a constitué sans doute un des progrès les plus décisifs.

Dans cette colonne, le gaz carbonique injecté sous une pression de plusieurs atmosphères s'élève en barbotant dans le liquide.

Grâce à ce dispositif, Ernest SOLVAY réalisait tout d'abord une grande surface de contact entre la phase liquide et la phase gazeuse réagissantes et, d'autre part, grâce à l'agitation violente produite par le barbotage, il assurait le renouvellement rapide du liquide et du gaz au voisinage de la surface de contact des deux phases. Enfin, l'augmentation de la pression totale du gaz procurait un relèvement de la pression partielle du gaz carbonique qui favorisait grandement l'absorption.

On aboutissait finalement à une réduction considérable de la durée de la réaction : 5 heures environ au lieu des 10 à 15 heures qui étaient nécessaires avec les anciens dispositifs.

Beaucoup d'autres éléments de la fabrication furent successivement perfectionnés de la façon la plus heureuse.

Le four à chaux, par exemple, que les hommes s'étaient transmis depuis la plus haute antiquité sans grandes modifications, fut l'objet, en quelques années, de perfectionnements très importants, qui le transformèrent en un appareil continu, à chargement mécanique et à déchargement automatique. Ses conditions de marche

furent considérablement améliorées et la consommation de coke réduite, pour ainsi dire, à sa valeur théorique, ce qui permit, par voie de conséquence, de produire un gaz dont la teneur en anhydride carbonique dépassait 40 0/0.

Comme autre exemple des progrès accomplis par Ernest SOLVAY, je citerai encore la question de la filtration.

Etant donné les énormes tonnages mis en jeu dans l'industrie de la soude, la filtration du bicarbonate de sodium et sa séparation des eaux-mères donnaient lieu, en effet, à des opérations de filtration d'une ampleur absolument insoupçonnée jusque là.

Le filtre-pressé, qui avait constitué un progrès si important dans l'industrie chimique, se révélait ici absolument insuffisant et, après quelques essais de filtres à succion intermittents, Ernest SOLVAY fixait, en 1894, le principe du filtre rotatif continu.

Ce filtre fut réalisé pour la première fois aux Etats-Unis dans les usines associées de la Solvay Process Co, ainsi que M. Trump en portait récemment le témoignage dans une publication américaine.

Le filtre rotatif se répandit rapidement dans les usines SOLVAY, sans que les autres industries chimiques aient paru, à cette époque, en avoir connaissance.

Le filtre rotatif fut réinventé en 1905 par les exploitants de mines d'or qui cherchaient à ce moment à traiter les boues aurifères par le procédé de la cyanuration et qui avaient à résoudre, à leur tour, un problème de filtration à gros tonnage.

L'appareil de Moore, perfectionné par Oliver, ne tarda pas à se répandre dans toutes les industries.

Moore a toujours reconnu que les soudiers avaient été des précurseurs dans ce domaine.

Mais ces avantages techniques, si intéressants qu'ils soient, n'étaient pas suffisants. Pour assurer le succès, pour triompher des difficultés de toute espèce sans cesse renouvelées, il fallait autre chose, il fallait la force morale extraordinaire que possédait Ernest SOLVAY, sa fermeté de caractère inébranlable, son ardente conviction qui devait emporter tous les obstacles.

Dans cette lutte, Ernest SOLVAY eut le rare bonheur d'avoir à ses côtés un frère qui, lui aussi, était d'une trempe inaltérable et qui se dévoua corps et âme à l'entreprise fraternelle, acceptant toutes les besognes, partageant toutes les responsabilités.

Et ils eurent, l'un et l'autre, la chance d'être soutenus dans leur effort par un groupe familial étroitement unis autour d'eux, qui les a compris, encouragés matériellement et moralement et dont le dévouement a été quelquefois jusqu'au sacrifice.

La création des nouvelles usines.

Nous avons laissé l'histoire du procédé à l'année 1873. A ce moment, comme nous l'avons vu, le procédé était techniquement constitué.

Les gens avertis n'avaient pas attendu cette date pour s'apercevoir des progrès accomplis.

Dès 1872, un chimiste allemand de grande valeur, Ludwig Mond, établi en Angleterre et qui exploitait, à l'ombre des grandes fabriques Leblanc, un procédé de récupération du soufre à partir des charrées de soude, vint trouver Ernest SOLVAY et lui dit à peu près :

« Je trouve ridicule de se donner autant de mal pour retirer des charrées de soude le soufre qui a été introduit si péniblement dans la réaction. J'ai confiance dans l'avenir de votre procédé qui supprimera la raison d'être du mien. Dans ces conditions, je préfère fabriquer la soude elle-même et je viens m'entendre avec vous ».

L'année suivante, en possession de la licence du procédé SOLVAY pour l'Angleterre, Ludwig Mond fondait la Société Brunner-Mond et C^o et bâtissait, sur les plans de la Société SOLVAY et C^{ie}, la première usine anglaise de Northwich.

Entre temps, en 1872, on avait mis en marche la construction d'une grande usine française à Dombasle, sur l'important gisement de sel de l'Est, à une quinzaine de kilomètres à l'est de Nancy. Cette usine allait devenir une des plus grandes soudières du monde.

En 1880, trois usines étaient ainsi en fonctionnement : Couillet, en Belgique, Dombasle, en France, Northwich, en Angleterre.

Au cours des dix années suivantes les usines de : Syracuse aux Etats-Unis, Bernburg et Whylen en Allemagne, Ebensee en Autriche, et Berenski en Russie, allaient être fondées et une quinzaine d'autres devaient suivre dans divers pays.

Aux préoccupations techniques des premières années, allaient s'ajouter toutes celles qui résultaient de la création à l'étranger des nouveaux sièges d'exploitation.

Pendant toute cette période, Ernest SOLVAY déploya une activité prodigieuse. Sans cesser de poursuivre l'amélioration générale du procédé, il fallait, en effet, adapter celui-ci aux conditions locales particulières résultant de la nature des matières premières, de la main-d'œuvre, etc.

Ernest SOLVAY se rendit compte bien vite du magnifique champ d'expérience qu'allaient constituer pour lui ces nombreuses usines fonctionnant dans des conditions si diverses.

Chacune d'elles, en effet, allaient être amenée à concentrer ses efforts sur ceux des postes particuliers qui, par suite des circonstances locales, se trouvaient les moins favorisés.

Telle usine, ne disposant que de charbon cher, allait s'efforcer avant tout d'économiser les calories. Telle autre, travaillant dans un pays à salaires élevés, allait s'attacher à la réduction de la main-d'œuvre.

La centralisation et l'échange des renseignements, en permettant à chaque usine de bénéficier des efforts de toutes les autres, allaient se montrer d'une efficacité exceptionnelle.

L'expansion commerciale du procédé.

Pendant que ces progrès s'accomplissaient dans le domaine technique, Ernest SOLVAY allait poursuivre vigoureusement sa politique

d'expansion commerciale. Et, dans cet effort, il allait se révéler grand capitaine d'industrie.

Là encore, il fut admirablement secondé par son frère Alfred, dont la politique réfléchie et modérée fut sans doute un facteur important de la victoire finale.

Les deux frères eurent, dès le début, la vision très large du développement que le nouveau procédé allait prendre à travers le monde et ils songèrent à établir des usines dans tous les pays où existaient des centres de consommation suffisants.

Une politique hardie de bas prix allait d'ailleurs stimuler le développement de la consommation.

En vue de ce développement, Ernest SOLVAY envoya de tous côtés ses ingénieurs faire une étude générale des ressources en matières premières (sel, calcaire, charbon, etc...) et il choisit les endroits les plus avantageux pour la création des nouvelles usines.

Il songea également à se procurer dans les meilleures conditions l'ammoniaque nécessaire à ses fabrications. Dès 1863, lors de la création de la Société SOLVAY et Cie, il faisait déjà apport de marchés passés avec les usines à gaz et garantissant, pour une longue durée, la fourniture d'eaux ammoniacales à des prix extrêmement avantageux. Par la suite, il s'attaqua à la récupération des sous-produits dans les fours à coke, créant de nombreuses usines de récupération et déterminant ainsi une transformation dont les conséquences allaient être considérables non seulement pour la fabrication de l'ammoniaque, mais encore pour celle de tous les dérivés du goudron (matières colorantes, produits pharmaceutiques, etc.).

Grâce à tous ces efforts, le prix de revient de la soude diminua rapidement et permit au procédé SOLVAY de lutter efficacement avec le procédé Leblanc qui régnait en maître sur le marché de la soude.

La lutte contre le procédé Leblanc.

Le procédé LEBLANC, inventé en France quelques années avant 1789, s'était développé très rapidement en Angleterre d'abord, puis en France, aussitôt après la fin des guerres du Premier Empire.

La fabrication de la soude Leblanc donnait lieu à la fabrication intermédiaire du sulfate de sodium avec l'acide chlorhydrique comme sous-produit.

La fabrication du sulfate de sodium nécessitait elle-même la production de l'acide sulfurique, dont la fabrication se trouvait, de ce fait, considérablement augmentée.

L'acide chlorhydrique pouvait être utilisé comme tel dans l'industrie ou bien servir de point de départ à la fabrication du chlore et des produits chlorés (chlorure de chaux, eau de javel, etc...).

Autour de ces fabrications, vinrent tout naturellement se grouper, par la suite, de nombreuses industries utilisant l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou la soude.

Cet ensemble grandiose se trouvait réalisé à peu près en totalité en 1860 et il constituait dès lors ce qu'on appelait : « La Grande Industrie Chimique », tout entière issue de la découverte de NICOLAS LEBLANC. Et c'est contre ce bloc formidable que le procédé SOLVAY, désireux de se faire une place au soleil, allait entreprendre la lutte.

Dès 1875, il devint évident que le nouveau procédé disposait d'avantages techniques très importants.

Alors que le procédé Leblanc, partant de sel solide, obtenu le plus souvent par évaporation d'eau salée, produisait, par une réaction à haute température, de la soude brute dont il fallait ensuite extraire le carbonate par un lessivage suivi d'une évaporation à sec, le nouveau procédé, partant de la saumure fournie directement par les sondages pratiqués dans les gisements de sel gemme, obtenait, par une réaction de voie humide, poursuivie à la température ordinaire, un précipité de bicarbonate de sodium très pur qu'une torréfaction légère suffisait à transformer en carbonate de sodium.

L'économie de charbon était considérable : au lieu des 3,5 tonnes de charbon par tonne de soude nécessitées par le procédé Leblanc, la consommation, dans le nouveau procédé, tombait très vite au-dessous de 1 tonne et, même, plus tard, aux environs de 0,5 tonne.

Par ailleurs, le procédé SOLVAY ne nécessitait plus l'emploi de l'acide sulfurique.

Par contre, il envoyait aux résidus sous forme de chlorure de calcium la totalité du chlore contenu dans le chlorure de sodium, tandis que dans le Procédé Leblanc ce chlore était récupéré sous forme d'acide chlorhydrique.

La lutte fut sévère : en quelques années, par bonds successifs, le prix de la tonne de soude tomba de 350 à 100 francs. Ces effondrements de prix, qui bouleversaient complètement toute l'économie du procédé Leblanc, l'obligèrent à serrer de près tous les éléments de son prix de revient.

De nombreux perfectionnements furent apportés successivement aux diverses parties de la fabrication. En quinze ans, sous l'aiguillon de la concurrence, des progrès extraordinaires furent accomplis.

Dans la fabrication de la soude brute, on développa l'emploi du four revolver, ancêtre de tous nos fours tournants. — Le procédé SHANKS, dont le principe de lessivage méthodique allait être si fécond, fut appliqué au traitement de la soude brute. — On réussit enfin à récupérer le soufre des charrées de soude dont l'amoncellement autour des usines avait été la cause de tant d'ennuis, mais la première solution pratique de ce problème, celle qui fut apportée par CHANCE et CLAUS, allait arriver trop tard, en 1887, alors que la défaite du procédé Leblanc était déjà à peu près consommée.

Les fabrications du sulfate de sodium et de l'acide chlorhydrique avaient été, de leur côté, améliorées par l'emploi soit de fours mécaniques tels que le four MAC-TEAR, soit du four HARGREAVES qui évitait la fabrication de l'acide sulfurique, mais qui, lui aussi, est arrivé

trop tard ; la récupération de l'acide chlorhydrique transformée ; grâce à GOSSAGE, par l'introduction du scrubber qui devait connaître une si grande fortune dans le traitement des gaz industriels la fabrication du chlore transformée par le WELDON puis par le DEACON.

Cette fabrication des dérivés chlorés, que le procédé SOLVAY ne pouvait pas fournir, devait permettre au procédé Leblanc de subsister pendant quelques années encore en face de son rival victorieux.

Mais cette situation contenait en germe une limitation grave pour le procédé Leblanc. Impossible, en effet, de rejeter soit dans l'atmosphère, soit au ruisseau, l'acide chlorhydrique ou le chlore. Des prescriptions législatives de plus en plus rigoureuses étaient intervenues dans les principaux pays dans le but de limiter les dommages causés au voisinage.

La récupération du chlore et des produits chlorés apparaissait donc pour l'industrie Leblanc comme une obligation absolue. Et, par suite, le développement de la soude Leblanc se trouvait étroitement limité par les possibilités d'écoulement commercial des produits chlorés.

C'est pourquoi le Procédé Leblanc devait durement ressentir le nouveau coup qui lui fut porté en 1890 par l'apparition du procédé électrolytique. Ce dernier procédé, qui produisait directement le chlore en même temps que la soude caustique, allait, avec des avantages évidents, disputer au procédé Leblanc le marché du chlore.

Pendant la grande guerre, le procédé électrolytique se développa rapidement par suite des demandes de chlore de la fabrication des gaz de combat. Et ce développement accéléra la disparition du procédé Leblanc. D'ailleurs, avec les prix élevés atteints par le charbon, il n'y avait plus place pour un procédé ayant une aussi forte consommation de combustible.

Après la guerre, quelques rares soudières Leblanc subsistaient encore en Angleterre. La dernière s'éteignit en 1927.

De l'ensemble des fabrications Leblanc ne subsistent plus guère aujourd'hui que des parties accessoires :

La fabrication du sulfate de sodium, déjà considérablement réduite, à vu disparaître encore un débouché important en verrerie par suite de la substitution du carbonate au sulfate de sodium dans la fabrication mécanique du verre.

L'acide sulfurique, dont le prix de revient avait considérablement baissé pendant la grande lutte Solvay-Leblanc, avait pu, grâce à cette circonstance, être utilisé à la transformation des phosphates naturels en superphosphates. — L'industrie de l'acide sulfurique avait trouvé ainsi, d'une façon très opportune, une compensation massive à la perte du débouché que lui offrait antérieurement le sulfate de sodium. — De sorte qu'elle a pu sortir sans trop de dommages de la grande secousse économique qui a accompagné la disparition du procédé Leblanc.

Ainsi s'achève l'histoire du procédé Leblanc, qui avait connu des périodes si glorieuses, un siècle environ après la mise en marche des premières usines. Il avait eu son apogée en 1887 avec une production annuelle de 540 000 tonnes de soude.

Finalement, comme on vient de le voir, l'avantage apparent que possédait le procédé Leblanc d'extraire du chlorure de sodium non seulement le sodium mais encore le chlore, s'est retourné contre lui et a constitué un lourd handicap.

Le procédé SOLVAY qui ne récupère pas le chlore, mais qui l'envoie aux résidus sous une forme facile à évacuer, a libéré pratiquement la soude de la servitude du chlore.

La production de la soude, cessant d'être enchaînée à celle du chlore, pouvait dorénavant prendre librement un essor indéfini.

Si le procédé LEBLANC avait triomphé, seul ou avec le procédé électrolytique, s'il avait étouffé dans l'œuf le procédé SOLVAY, la production actuelle de soude, limitée par les possibilités d'écoulement du chlore, plafonnerait au-dessous de deux millions de tonnes. Or, elle atteint à ce jour 8.860.000 tonnes.

Un grand nombre d'industries, comme celles du verre, de la soie artificielle, etc... qui, à la suite de la soude, ont connu depuis trente ans un essor magnifique, auraient été littéralement étranglées.

La production et les prix.

J'ai indiqué tout à l'heure que la production de soude Leblanc avait atteint en 1887 le chiffre maximum de 540.000 T. Dès l'année suivante la production de carbonate de sodium à l'ammoniaque dépassait ce chiffre.

Elle atteignait ;

En 1900.....	1.380.000 tonnes
— 1920.....	3.520.000 —
— 1930.....	5.160.000 —

et enfin en 1937, 7.000.000 de tonnes sur lesquelles 4.500.000 tonnes provenaient des Usines SOLVAY et de leurs Associées.

Si l'on ajoute à la soude à l'ammoniaque la soude électrolytique et la soude naturelle, on atteint la production d'ensemble de 8.860.000 tonnes.

L'évolution des prix de la soude est également intéressante à suivre :

En 1855, le prix de la tonne de soude fournie par le procédé Leblanc s'élevait à 700 francs. Vers 1870, au moment où la soude SOLVAY commençait à se montrer sur le marché, le prix s'était abaissé à 350 francs et, par suite de la concurrence qui s'établit rapidement entre la soude Solvay et la soude Leblanc, il ne tarda pas à tomber au tiers de sa valeur.

Avant la guerre, en 1914, il s'élevait à 110 francs. Actuellement, évalué en francs-or, par conséquent en monnaie comparable à celle d'avant-guerre, il est de 51 francs,

Le personnel et les œuvres sociales.

Je voudrais enfin vous signaler une des caractéristiques du procédé SOLVAY qui constitue pour lui un avantage fort important : c'est l'économie considérable de main-d'œuvre qu'il permet de réaliser.

Le procédé SOLVAY se prête, en effet, aisément à une mécanisation très avancée du travail. Les manipulations importantes de liquides et de gaz auxquelles donne lieu le procédé peuvent être effectuées entièrement d'une façon mécanique, soit par des pompes de toute espèce : pompes à saumure, pompes à eau, pompes à gaz, soit par les puissants compresseurs qui refoulent le gaz carbonique dans les colonnes de carbonatation. La tâche des ouvriers se réduit ainsi à la surveillance des appareils et au contrôle permanent de la fabrication.

J'entendais, il y a quelques semaines, un réformateur social décrire l'organisation industrielle de ses rêves où, la machine effectuant tout le travail, le rôle des ouvriers se réduirait à celui de régleurs ou de surveillants.

Eh bien ! si cette anticipation est, pour l'ensemble de l'industrie, quelque peu hardie, elle est cependant d'ores et déjà réalisée dans les souduères SOLVAY.

Dans ces usines, nous ne voyons plus d'ouvriers poussant des fardeaux ou exécutant des opérations pénibles ou même fatigantes, mais nous apercevons dans tous les coins des hommes qui exécutent des titrages, qui prennent des températures ou qui relèvent des pressions.

Le personnel a toujours été l'objet de la part d'Ernest SOLVAY et de son frère de la sollicitude la plus affectueuse.

Les deux frères qui avaient vécu au milieu de leurs ouvriers pendant la période héroïque où le procédé se débattait entre la vie et la mort, n'oublièrent jamais cette collaboration et ils se tinrent toujours en contact étroit avec leur personnel.

Ernest SOLVAY disait un jour d'anniversaire :

« De mon frère fondateur à nos collaborateurs, il n'y a que des degrés, des nuances de l'activité et c'est vers eux, les petits comme les grands, les jeunes comme les vieux, parmi lesquels nos vieux ouvriers, contremaîtres et hommes de fabrication ont une place particulière en mon âme, que se prolonge vivace mon sentiment de profonde reconnaissance et d'attachement ».

Pour matérialiser ces sentiments, dès que le succès du procédé se fut affirmé, de nombreuses œuvres sociales furent créées dans les usines. Dans ce domaine la Société SOLVAY a toujours devancé de beaucoup l'action législative.

Parmi les très nombreuses mesures ainsi prises, je me contenterai de citer trois exemples remarquables :

— L'institution des retraites ouvrières organisée dès 1889, et comportant, par exemple, pour les ouvriers français, des alloca-

tions patronales dix fois plus élevées que les charges légales actuelles ;

- La limitation des heures de travail en vigueur depuis 1908 ;
- Les congés payés, avec salaire double, organisés dès 1905.

L'homme et ses idées.

Je vous ai entretenus de l'œuvre industrielle d'Ernest SOLVAY.

Il est temps maintenant de nous occuper de l'homme et de ses idées.

Ernest SOLVAY n'avait reçu qu'une simple instruction primaire, sans aucune formation scientifique ou technique. Il s'était instruit lui-même, pendant ses années d'adolescence, par ses lectures et par ses méditations.

Il sortait de là à vingt ans, ayant échappé à toute formation en série, avec une vigueur, une fraîcheur, une indépendance d'esprit exceptionnelles. Insoucieux de l'expérience des autres, il aspirait à tout retrouver, à tout recréer par lui-même, avec la tranquille audace des néophytes.

« Homme de science, a-t-il dit de lui-même, je n'ai pas le bonheur de l'être, je n'ai pas reçu l'éducation classique. Mais je n'ai pas cessé de poursuivre un but scientifique parce que j'aime la science et que j'attends d'elle le progrès de l'humanité ».

Mais si Ernest SOLVAY n'était pas un savant au sens que l'on attache habituellement à ce mot, il n'avait pas à l'égard de la science l'indifférence orgueilleuse de certains autodidactes.

Ernest SOLVAY, lui, connaissait la valeur de la science. Il l'honorait, il la respectait.

Et toutes les fois qu'il en a eu l'occasion, il a voulu donner aux savants, aux chercheurs, aux étudiants eux-mêmes, des encouragements et des possibilités d'action.

La création des Instituts.

C'est ainsi qu'il créa de bonne heure autour de lui, à Bruxelles, cette série d'Instituts qui portent son nom et qui restent après lui comme les témoignages vivants de son enthousiasme et de son amour pour la science.

D'abord l'INSTITUT DE PHYSIOLOGIE et l'INSTITUT DE SOCIOLOGIE, qui devaient, dans son esprit, poursuivre l'étude des problèmes concernant le mécanisme de la vie et celui des sociétés humaines qui l'avaient hanté depuis sa jeunesse.

Puis les INSTITUTS INTERNATIONAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE créés en 1911.

A cette époque, Ernest SOLVAY voulut soumettre ses idées sur les relations de la masse et de l'énergie interne aux physiciens les plus éminents. Il invita à Bruxelles un certain nombre d'entre eux à discuter ses théories et à rechercher avec lui la possibilité de les confirmer ou de les infirmer par l'expérience. Dès la première con-

versation, on se rendit compte, d'un commun accord, que les idées d'Ernest SOLVAY n'étaient pas encore assez précises pour permettre l'établissement d'un programme de recherches immédiat. Ernest SOLVAY suggéra alors aux physiciens de profiter de leur réunion pour examiner ensemble quelques-unes des grandes questions de la physique, à l'ordre du jour, et l'on s'occupa de la théorie des quanta.

C'est sur ces bases que fut établi, pour l'avenir, le programme de l'INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY, qui eut pour premier Président l'illustre physicien Lorenz, et qui tient périodiquement, à Bruxelles, un CONSEIL DE PHYSIQUE.

Au cours de la même année 1911, l'INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY fut fondé sur les mêmes principes, sous la présidence de Sir William Ramsay. Les réunions du CONSEIL DE CHIMIE SOLVAY excitent toujours le plus vif intérêt. Au programme de ses travaux, ont figuré depuis sa création les questions les plus importantes telles que l'Activité chimique, la Mobilité chimique, l'Activité optique, dans leurs relations avec la structure des molécules ; la théorie de l'Oxydation.

Grâce à la libéralité des enfants d'Ernest SOLVAY, qui suivent noblement son exemple, l'existence de ces Instituts est maintenant assurée pour de longues années.

Les idées sociales.

Ernest SOLVAY s'intéressait par dessus tout au progrès social. Comme beaucoup d'hommes de sa génération, il croyait à l'avènement de la justice par la Science : la science devait non seulement produire en abondance toutes les richesses, mais encore faire disparaître les malentendus nés de leur répartition.

Il eût aimé sans doute ce mot de Pierre Curie, que rapporte Jean Perrin. Comme on demandait un jour à Pierre Curie s'il avait une opinion sur la question sociale :

« Une opinion, j'en ai une sans doute. Mais elle n'a aucune importance, car les savants distribueront bientôt aux hommes tant de richesses que cette question ne se posera plus ».

Mais Ernest SOLVAY n'était pas homme à attendre patiemment une échéance aussi lointaine et peut-être aussi problématique.

Cet homme, qui poursuivait depuis sa jeunesse le rêve de la vérité totale, était en même temps un homme pratique, épris de promptes réalisations. Et c'est tout de suite, et de toutes ses forces, qu'il entendait travailler à résoudre le problème social dont il connaissait l'importance et la gravité.

Son originalité d'esprit — j'allais dire son non-conformisme — lui faisait échafauder des systèmes hardis pour lesquels il créait des noms nouveaux. C'est ainsi qu'il défendit successivement : le Productivisme, le Comptabilisme, le Capacitariat-Chômage, etc...

Le Productivisme faisait du développement indéfini de la production le principe directeur de l'évolution sociale. — La multipli-

cation des produits, leur bon marché, lui paraissaient les conditions nécessaires du bien-être. — Pour les assurer, il fallait obtenir de l'activité humaine le rendement maximum.

Le Comptabilisme, visant à la suppression de la monnaie, devait permettre une circulation plus facile des richesses.

Avec le Capacitariat-Chômage, Ernest SOLVAY voulait, déjà, s'attaquer à l'angoissant problème du chômage. Le système qu'il proposait n'était autre chose que cette rééducation professionnelle des chômeurs qui est considérée généralement aujourd'hui comme un des moyens les plus pratiques d'aborder la question du chômage.

Toutes ces idées, qui étaient très en avance sur l'époque, ont, petit à petit, fait leur chemin dans le monde. Mais les contemporains d'Ernest SOLVAY les accueillaient souvent avec un scepticisme mêlé d'effroi.

En 1910, au Sénat belge, un jour qu'il faisait un exposé de ses théories, un interrupteur ayant lancé un peu irrévérencieusement le mot « d'utopie », Ernest SOLVAY lui répondit avec bonhomie :

« Mon honorable Collègue ignore naturellement tout le plaisir que l'on fait éprouver à de vieux réalisateurs quand on les qualifie franchement, carrément, d'utopistes. C'est là une façon de leur faire revivre leur jeunesse et, par le rappel de situations identiques, d'accroître leur confiance ».

Le Patriote.

Pendant la grande guerre, Ernest SOLVAY qui était resté en Belgique incarna l'esprit de résistance.

Dès la fin du mois d'août 1914, il entrevit d'un clair coup d'œil les souffrances qui menaçaient le pays envahi. Sans perdre un instant, avec son esprit de réalisation habituel, il créa le Comité National de Secours et d'Alimentation qui étendit bientôt son action au pays tout entier.

Grâce à ce geste décisif, la Belgique fut sauvée de la famine et de la démoralisation.

Après l'Armistice, le Roi Albert, à la tête de ses troupes victorieuses, faisait à Bruxelles une entrée triomphale.

Le soir même, le Roi se rendait seul, sans escorte, dans cette maison de la rue des Champs-Élysées où Ernest SOLVAY avait passé la guerre avec sa femme et là, sans témoins, dans une scène d'une simplicité émouvante, le Roi-Soldat exprimait au grand patriote la gratitude de la Belgique.

A quelque temps de là, les difficultés de l'après-guerre commençaient à se faire sentir. — Ernest SOLVAY les avait hélas prévues et annoncées ! Peu de temps avant la fin de la guerre, il disait à ses compatriotes :

« Le jour solennel de la délivrance se lèvera bientôt. Avec la joie et l'orgueil d'être libres, il nous apportera les plus lourds devoirs que jamais un peuple ait affrontés.

« Il faut que nous soyons unis, sans arrière-pensée, dans la

confiance réciproque, avec la seule et enthousiaste volonté de refaire grand notre Pays. »

Vingt ans ont passé et l'écho de ces paroles émouvantes résonne encore à nos oreilles !

Les dernières années.

J'aurais voulu faire apparaître sur l'écran les traits d'Ernest SOLVAY tel que je l'ai connu dans ses dernières années. J'aurais aimé vous montrer cette figure pleine de noblesse et de franchise, avec ses cheveux drus, ses yeux bleus, avec son regard clair et volontaire qui dégageait une impression si saisissante de puissance et d'équilibre.

Vous auriez sans doute mieux compris l'espèce de fascination, l'espèce de magnétisme qu'il a exercé toute sa vie sur son entourage. Dans les années de lutte, aux heures de doute et de découragement, Alfred SOLVAY, son frère dévoué, disait de lui :

« Ernest ne peut pas se tromper ! ».

Et la famille tout entière, les amis, suivaient, entraînés par l'ardente conviction d'Ernest SOLVAY, jetant dans la fournaise leurs dernières ressources pour lui permettre de continuer ses essais.

Ernest SOLVAY a gardé toute sa vie une simplicité absolue. Il n'aimait ni le luxe, ni les honneurs.

Il s'est éteint sans souffrances, pendant son sommeil, le 26 mai 1922.

Il laisse derrière lui une Œuvre et un Exemple :

Une œuvre considérable, une œuvre telle que bien peu d'hommes peuvent se flatter d'en laisser une semblable : La grande Industrie de la Soude, d'une puissance et d'une vitalité extraordinaires, qui fournit au monde entier, en abondance et à bas prix, un produit de première nécessité et qui permet à son tour l'essor de nombreuses industries.

Cette œuvre puissante est entre les mains solides de ses enfants, de ses continuateurs, étroitement groupés autour de sa mémoire et qui maintiennent avec une piété vigilante les traditions des Fondateurs.

Ernest SOLVAY laisse enfin un exemple admirable : celui d'une vie tout entière consacrée au travail, à la science, au bonheur de l'humanité. Et cette vie, qui fut d'une sérénité magnifique, restera pour les hommes une grande leçon d'énergie, de courage, de confiance dans l'effort !

L'UNION LABILE DE L'OXYGÈNE AU CARBONE

Conférence faite devant la Société Chimique de France,
à l'Assemblée Annuelle le 8 Juin 1938,

par M. le Professeur Charles DUFRAISSE

SOMMAIRE.

Page 423. Introduction.

- 423. Discrimination de l'union labile entre l'oxygène et le carbone.
- 427. Recherche des conditions générales de structures favorables à l'union labile avec l'oxygène.
- 428. La structure anthracénique est apte à l'union labile avec l'oxygène.
- 430. Le cas des naphtacènes (rubènes).
- 431. L'oxygénabilité rétrogressible est liée à la présence d'une structure mésoanthracénique.
- 433. Critique des comparaisons portant sur la photooxydabilité.
- 435. Comparaison entre la photooxydation rétrogressible et d'autres réactions d'addition.
- 435. L'addition labile d'oxygène est-elle une diènesynthèse?
- 437. Influence des substituants sur la mobilité de l'oxygène.
- 440. Mécanisme de l'addition rétrogressible de l'oxygène.
- 441. La structure mésoanthracènediyle envisagée en tant qu'intermédiaire possible dans l'union labile.
- 444. Le dimère est-il un terme intermédiaire obligatoire de la photooxydation?
- 446. Importance des facteurs spatiaux de la réaction pour déterminer l'absorption de l'oxygène libérable.
- 448. Nature de la liaison labile oxygène-carbone.
- 449. Unions labiles mixtes de l'oxygène avec le carbone et un autre élément.
- 450. Suggestions concernant la fonction respiratoire de l'hémoglobine.
- 455. Liste des références.

La liaison de l'oxygène au carbone est l'une des plus solides parmi celles qui cimentent les atomes entre eux dans les édifices moléculaires.

Sans doute la stabilité de cette union n'est-elle pas à l'abri de toute épreuve et l'on connaît des circonstances où se produit une rupture incontestable, sanctionnée par le retour à l'état libre de l'un des deux éléments associés. On sait, par exemple, que l'anhydride carbonique peut abandonner de l'oxygène, soit par dissociation thermique, soit par effet photochimique.

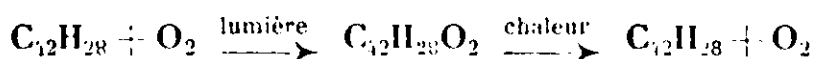
Mais, cette libération de l'oxygène ne se fait pas sans peine. Si l'on opère par la voie thermique, il faut aller jusqu'à des températures auxquelles ne résiste presque aucun composé carboné. Quant aux radiations nécessaires au procédé photochimique, elles ne sont guère moins préjudiciables que la chaleur à la matière organique, à moins que n'intervienne la fonction chlorophyllienne, le mystérieux mécanisme transformateur du rayonnement solaire.

De toute manière, brutal aussi bien qu'amorti, l'arrachement de l'oxygène au carbone est une opération onéreuse par la quantité et la qualité de l'énergie qu'elle consomme.

C'est pourquoi fut trouvée surprenante la propriété manifestée par certains hydrocarbures de s'unir directement à l'oxygène pour former des oxydes dissociables à basse température : c'était la preuve de l'existence d'un mode labile d'union entre l'oxygène et le carbone.

Le premier de ces corps a été le « rubrène », isolé en 1926, en collaboration avec mon regretté Maître, Charles Moureu, et avec Paul Marshall Dean (*).

Le rubrène, hydrocarbure dont le nom rappelle la couleur, absorbe une molécule d'oxygène à la lumière et en restitue la majeure partie à une température inférieure à 200° :



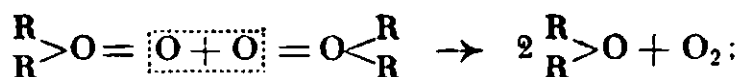
Ce phénomène a été longuement approfondi, puis développé et étendu à d'autres corps analogues, avec la collaboration de MM. Dean, Butler, Berchet, Louis Girard, Willemart, Enderlin, Baylocq, Badoche, Robiu, Lotte, Drisch, Buret, Masumoto, Loury, Raymond Girard, Monier Jr, Rocher, Velluz.

Discrimination de l'union labile entre l'oxygène et le carbone. — Avant d'étudier en détail les conditions de l'union labile entre l'oxygène et le carbone, il convient de bien définir le phénomène, car les faits expérimentaux ne sont pas toujours facile à interpréter, quand s'y mêle la complexité de la matière organique.

Pour que l'on puisse parler légitimement d'union labile entre le carbone et l'oxygène, il faut que l'émission d'oxygène libre soit la conséquence directe d'une rupture de liaison entre les deux éléments.

Considérons par exemple la réaction :

(*) Pour l'historique et un exposé général du sujet, voir : 1 et 2.



où R représente un substituant monovalent quelconque : hydrogène, métal ou reste carboné. Cette réaction aboutit à la mise en liberté d'oxygène sans rupture de liaison avec un élément étranger. Elle n'est autre que le mode normal de décomposition des corps peroxydiques et de leurs mélanges, le type classique étant celui de l'eau oxygénée réagissant sur elle-même ou sur un autre peroxyde.

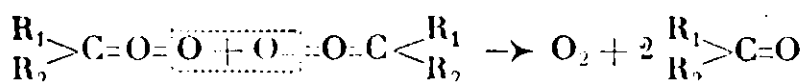
Les peroxydes organiques n'ont pas de raison de ne pas se comporter de même et on l'a effectivement constaté pour certains d'entre eux, comme l'hydroperoxyde de benzoyle, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{OH}$.

Il ne suffit donc pas d'avoir observé un dégagement d'oxygène à partir d'une matière organique pour affirmer qu'il y a eu rupture entre le carbone et l'oxygène : il faut être sûr qu'aucun autre atome n'était intercalé. Ainsi, on connaît depuis longtemps, dans les pigments respiratoires, une classe de matières organiques, capables de contracter une union labile avec l'oxygène. Mais, faute de connaître la constitution de l'oxyde dissociable résultant de cette union, on ne pouvait y rapporter à l'élément carbone le pouvoir d'enchaîner passagèrement l'oxygène : au contraire même, l'opinion quasi unanime des biochimistes attribuait exclusivement cette propriété au métal que renferment les pigments respiratoires, parce que l'on ne pensait pas qu'elle puisse appartenir à la partie organique de la molécule.

C'est en cela principalement que réside l'intérêt du fait nouveau qu'a été la mise au jour d'une propriété semblable chez des hydrocarbures, les rubènes. L'oxyde d'un hydrocarbure ne prête pas à conteste quant à l'obligation de renfermer au moins une liaison carbone-oxygène, le seul autre constituant de la molécule, l'hydrogène, ne pouvant pas s'interposer, puisqu'il est monovalent. On est donc bien certain, si l'oxygène abandonne un tel oxyde, qu'il y a eu rupture au moins d'une liaison carbone-oxygène.

Pourtant, dans la pratique, les choses ne se présentent pas avec ce caractère de simplicité. En chimie organique les réactions ne sont jamais intégrales : même les plus régulières s'éloignent souvent beaucoup du rendement théorique de 100 0/0. A plus forte raison faut-il s'attendre à de gros déchets dans une réaction aussi anormale que l'arrachement thermique de l'oxygène à un milieu auquel, normalement au contraire, la chaleur tend à le lier de manière irrévocable.

Mais alors, si l'oxygène n'est que partiellement libéré, les conclusions ne sont plus claires. Appliquant au carbone le schéma ci-dessous :



on n'a plus le droit d'écarter à priori la possibilité d'émission d'un atome d'oxygène, sans rupture avec le carbone. Tant que la libé-

ration d'oxygène n'excède pas un atome pour deux, soit 50 0/0, elle n'est obligatoirement la conséquence d'une rupture de liaison carbone-oxygène que pour les structures du type >C-O-O-C< , où chaque atome d'oxygène est uni à un carbone.

Il faudrait donc, avant tout, connaître la constitution de l'oxyde. Malheureusement celle-ci laisse toujours un doute sur le point spécial qui nous intéresse, car les oxydes émetteurs d'oxygène appartiennent à la classe des peroxydes, dont la formule peut toujours être écrite avec un atome d'oxygène en exergue, c'est-à-dire indépendant de tout contact avec un élément étranger :

>O=O . En conséquence, l'émission d'oxygène, tant qu'elle est inférieure à 50 0/0 du rendement théorique, ne doit pas, à elle seule, être considérée comme la preuve formelle d'une dissociation de l'oxyde.

Comme argument complémentaire, il est vrai, on peut s'assurer de la régénération correspondante du support de l'oxygène.

Si l'oxyde RO_2 subit une dissociation vraie : $\text{RO}_2 \rightarrow \text{R} + \text{O}_2$, on constatera, pour chaque molécule d'oxygène libérée, la réapparition d'une molécule du substrat, R.

Toutefois, cette condition nécessaire n'est encore pas suffisante, comme on l'a démontré ailleurs (1, 2). Un processus de dismutation pourrait fort bien faire des libérations de O_2 et de R deux réactions entièrement indépendantes l'une de l'autre, donc ne résultant pas d'une dissociation de l'oxyde.

Par contre, quand le taux de libération des réactifs dépasse le rendement de 50 0/0, on a une sérieuse présomption en faveur d'une dissociation simple : pour que plus de la moitié de l'oxygène soit libéré, il a fallu qu'un certain nombre de molécules rendent, à l'état libre, tout leur oxygène.

Malgré tout, en y regardant de près, ce n'est pas encore la certitude.

En toute rigueur, tant qu'une réaction n'est pas intégrale, c'est-à-dire quand elle est accompagnée de réactions dites accessoires, rien ne permet d'affirmer sans preuve qu'elle est indépendante de ces dernières et que celles-ci n'y ont pas une part déterminante. S'il en était ainsi pour la libération de l'oxygène (cf 2) il ne pourrait être question d'union labile. La notion d'union labile comporte à sa base, en effet, l'idée d'une union *réversible du point de vue chimique** ou union « rétrogressible », en entendant par là une

(*) Cette acception purement chimique, du qualificatif « réversible », bien qu'elle soit courante, n'est pas sans quelque inconvénient, surtout ici où elle est exposée à ne pas coïncider constamment avec l'acception thermodynamique, en raison de l'intervention obligatoire de la lumière dans l'une des réactions.

Néanmoins, faute d'un autre en usage, le terme a été utilisé à maintes reprises et il le sera encore chaque fois que la confusion sera impossible, ou bien sans inconvénient. Malgré tout, pour les circonstances où il sera préférable d'éviter même un léger risque d'ambiguïté, nous

combinaison capable de se faire et de se défaire, sans la nécessité corrélatrice d'une destruction définitive de réactifs quelconques, pas plus des corps réagissants eux-mêmes que d'adjuvants étrangers. En somme, pour pouvoir parler d'union labile, il faut avant tout la possibilité, au moins théorique, pour les réactifs de s'unir et de se séparer avec un rendement de 100 0/0 chaque fois et sans consommation de réactifs extérieurs.

Nous en arrivons ainsi à la définition suivante de l'union labile : union susceptible de nouer et de se dénouer, d'une part, sans actions énergétiques intenses, et, d'autre part, au moins théoriquement, sans pertes matérielles de réactifs.

Comment reconnaître, que se trouvent remplies les deux conditions ainsi précisées ?

Il n'y a aucune difficulté pour la première, l'absence d'action violente, quand l'un des réactifs considérés est une matière organique, car la fragilité des structures organiques est un sûr témoin de la modération des traitements qu'elles subissent : si le substrat organique résiste à une action donnée, celle-ci n'a certainement pas été véhémente.

La deuxième condition, réactions sans perte de réactifs, n'a pas un critère aussi commode. Le seul vraiment indiscutable serait un rendement intégral pour l'addition et pour la dissociation. Comme, dans la pratique, ce résultat idéal n'est jamais atteint, il faudrait prouver que les réactions secondaires, inévitables, ont un caractère accidentel et sont inutiles à la réaction principale. Cette nouvelle démonstration se heurte également à une impossibilité d'ordre pratique, dans l'ignorance où l'on est généralement de la nature des réactions accessoires. Il faut alors se contenter de considérations de vraisemblance, d'autant mieux fondées que l'on obtiendra des rendements dépassant plus largement le taux critique de 50 0/0, discuté plus haut, pour se rapprocher davantage des rendements théoriques.

Voilà pourquoi la considération des rendements est essentielle à la notion d'union labile, et, quand il s'agit d'une union labile, comme celle de l'oxygène au carbone, le rendement à considérer surtout est celui de cette étonnante réaction qu'est la dissociation.

A ce point de vue, comme d'ailleurs aux autres qui précèdent, les rubènes, avec leurs oxydes dissociables au taux de 75 0/0, ont apporté déjà un premier argument solide en faveur de la possibi-

proposons d'appeler « rétrogressibles » les réactions chimiques susceptibles d'évoluer en un sens exactement inverse, mais pas nécessairement dans les conditions de la réversibilité thermodynamique.

Enfin, pour en terminer avec les difficultés de vocabulaire, le mot « oxydation » et les termes dérivés, « oxydabilité », « oxydable », etc..., ne sont pas assez précis, parce qu'ils s'appliquent à des réactions qui n'impliquent pas toujours de mouvements de l'élément oxygène : il y a même des oxydations par réactifs dépourvus d'oxygène. En conséquence, à la suite de plusieurs auteurs, nous utiliserons le mot « oxygénation », ainsi que les termes dérivés, « oxygénabilité », « oxygénable », etc..., quand il faudra spécifier l'entrée effective d'oxygène dans les molécules.

lité d'existence d'une union labile entre l'oxygène et le carbone. La preuve en est devenue définitive avec les anthracènes, dont les oxydes se dissocient à un taux presque intégral.

En dehors de là, aucun exemple connu ne peut être rapproché de celui de ces hydrocarbures, les pigments respiratoires devant être mis à part tant que la constitution de leurs oxydes dissociables ne sera pas élucidée. Sans doute a-t-il été signalé, quoique encore très exceptionnellement*, des réémissions d'oxygène absorbé par des matières organiques; mais en aucun cas le phénomène n'a été comparable par sa netteté à celui que manifestent les rubénes et les anthracènes.

Recherche des conditions générales de structures favorables à l'union labile avec l'oxygène. — Pourquoi parmi les innombrables combinaisons oxycarbonées connues, ne s'en trouve-t-il qu'un tout petit nombre à retenir mollement leur oxygène? La réponse ne saurait être douteuse : c'est affaire de structure. Certaines structures exceptionnelles sont favorables au départ de l'oxygène qui s'y trouve enchaîné, alors que l'énorme majorité des autres structures est défavorable.

La structure du support carboné, du substrat, se présente ainsi comme la cause déterminante du phénomène. Nous allons nous efforcer d'en préciser les modalités, en discutant le cas des oxydes rubéniques et anthracéniques, les seuls oxydes dissociables dont la constitution soit connue à l'heure actuelle.

Une première notion a été dégagée théoriquement, lors d'une conférence faite le 9 décembre 1932 devant la Société chimique de France (1) ; il y était indiqué, comme condition primordiale, la présence nécessaire dans le substrat de carbones à affinités atténuées.

Cet affaiblissement est occasionné par des substituants assez avides pour accaparer la plus grande part des forces attractives de l'atome qui les porte, substituants à forte capacité affinitaire, suivant la terminologie préconisée par le Professeur Tiffeneau. Tels sont les aryles, comme on l'observe sur les carbones polyarylméthaniques, principalement les triarylés. On sait, en effet, que la quatrième valence d'un carbone triarylé est considérablement affaiblie et ne retient généralement plus qu'avec une force diminuée un quatrième substituant : de là résultent les phénomènes bien connus de dissociation auxquels donnent lieu les dérivés triarylméthyliques. Si l'oxygène est le quatrième substituant, il se

(*) Une liste a été dressée il y a quelques années (2) : il y aurait à y joindre un important travail de Baur (3), où se trouve décrite une photooxydation du carotène présentant un véritable caractère de réversibilité.

Par contre, on ne doit pas tenir compte des observations basées simplement sur la réapparition du substrat d'oxydes prétendus dissociables, *sans caractérisation d'oxygène libre*. Nous avons eu fréquemment, en effet, l'occasion de constater une régénération partielle du substrat dans des décompositions d'oxydes, qui n'émettaient pas du tout d'oxygène libre et qui, par suite, n'étaient pas dissociables, même partiellement.

trouvera assurément dans les meilleures conditions pour pouvoir éventuellement reprendre sa liberté, comme il arrive, en fait, à un autre élément, l'iode.

Voici donc un premier point acquis : la liaison fragile que nous cherchons se trouvera probablement sur des carbones polyarylméthaniques.

Mais, ce renseignement n'est pas suffisant, car les peroxydes triarylméthyliques :



ne libèrent pas d'oxygène quand on les chauffe : la démonstration en a été faite entre autres pour le peroxyde de triphénylméthyle, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, dont la décomposition thermique a été étudiée par divers auteurs et d'une manière particulièrement fructueuse par le Professeur Wieland (4).

Il ressort de cette comparaison entre les peroxydes dissociables des rubènes et les peroxydes non dissociables des triarylméthyles, que les deux carbones destinés à supporter l'oxygène doivent appartenir à la même molécule de substrat, pour que la dissociation de l'oxyde ait lieu. Il en a été donné une raison qui reste valable, bien qu'elle ait été primitivement développée sur l'ancienne formule inexacte des rubènes. Le raisonnement était le suivant (1, 2) : si les deux supports carbonés de la molécule d'oxygène sont indépendants, au moment de la rupture, la valence libérée se trouvera dans un état activé, apte à toutes sortes de réarrangements chimiques consécutifs. Comme, de son côté, la molécule d'oxygène se trouve, elle aussi, sous une forme activée dans l'état où deux de ses valences se trouvent libérées, il en résulte une recombinaison, cette fois-ci plus approfondie et définitive. C'est ce qui advient aux peroxydes triarylméthyliques : par exemple, le peroxyde de triphénylméthyle, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, est transformé sans retour par la chaleur en éther diphénylique du benzopinacol :



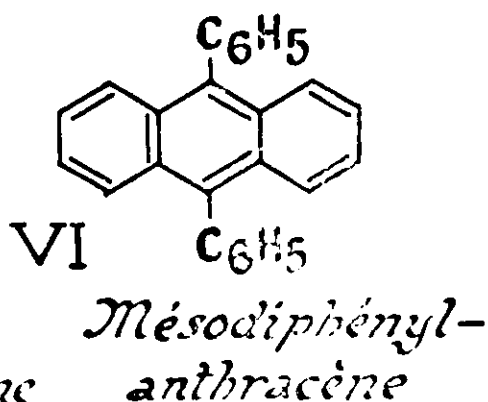
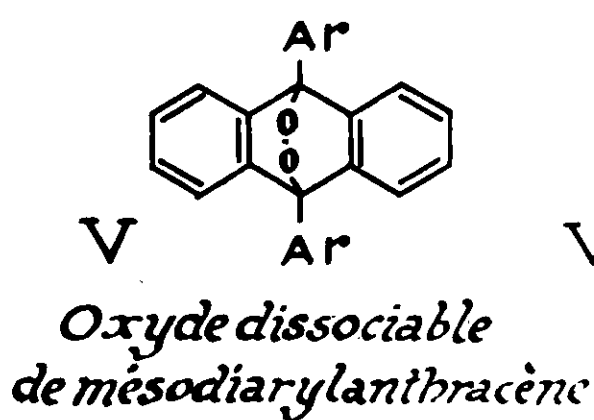
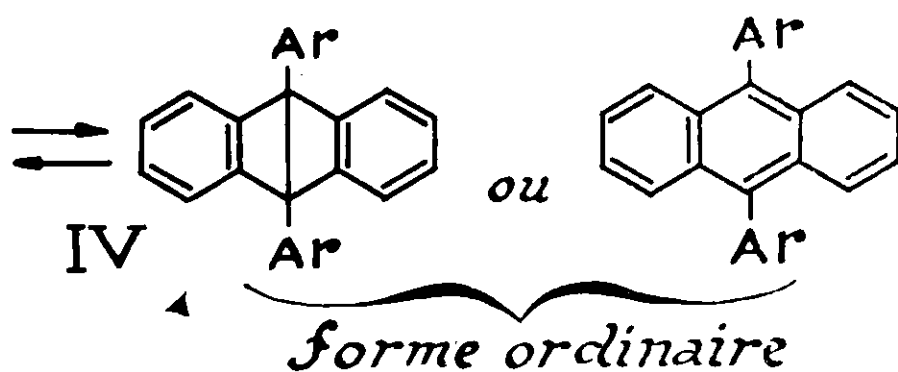
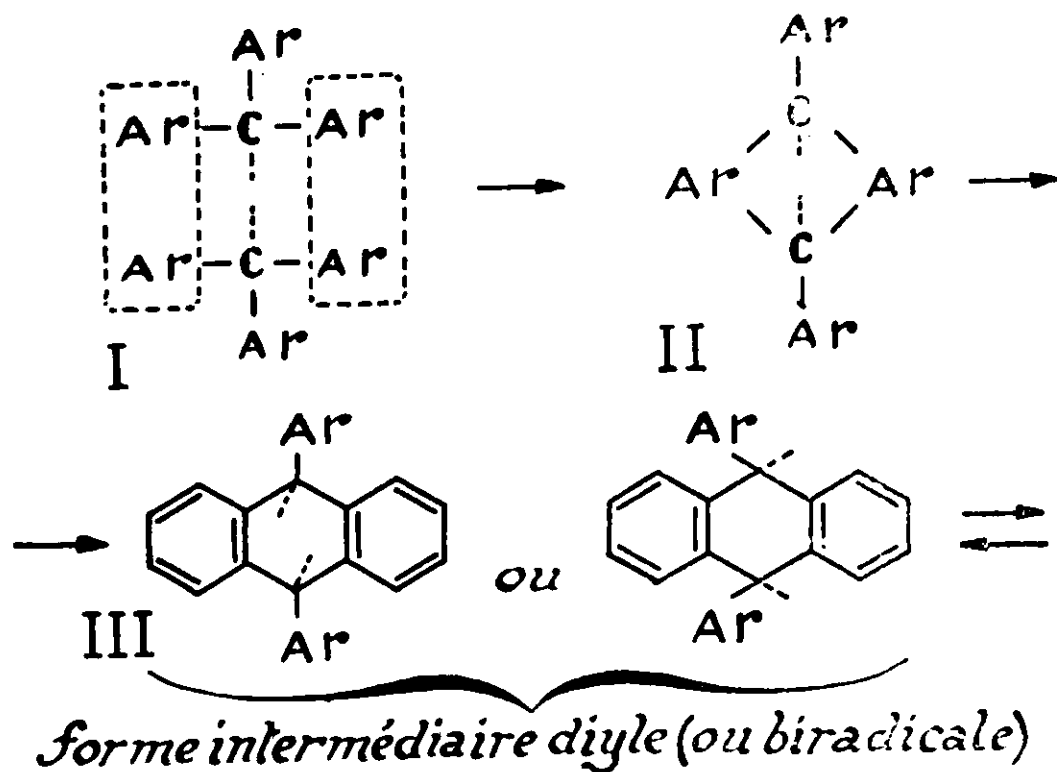
Au contraire, si les deux carbones, sur lesquels doit reposer la molécule d'oxygène, appartiennent à une même molécule, ils pourront réintégrer solidairement dans la structure les deux valences libérées, en les saturant mutuellement par un jeu convenable des liaisons intermédiaires. La molécule organique passera ainsi aussitôt à un état de stabilité qui la mettra à l'abri d'une attaque subséquente par l'oxygène, lequel aura ainsi le temps de reprendre sa forme ordinaire peu réactive.

La structure anthracénique est apte à l'union labile avec l'oxygène. — On aurait peut-être quelque mal à se prononcer sur la valeur objective de cette théorie, mais ce qu'on ne saurait lui contester c'est d'avoir été féconde, puisqu'elle a fait découvrir l'oxygénabilité rétrogressible, alors insoupçonnée, de la structure anthracénique.

Voici le raisonnement fort simple qui m'a conduit, en commun avec M. Etienne (5), à supposer que les mésodiarylantracènes

devaient jouir, tout comme les rubènes, de la propriété d'absorber et de réémettre l'oxygène libre.

Plaçons en vis-à-vis deux carbones triarylméthyliques, I, mais, au lieu de les laisser indépendants, accouplons-les pour les rendre solidaires. Il suffit pour cela de mettre en commun les aryles latéraux, II. En pratiquant les soudures en ortho, on réalise l'écarte-



ment voulu pour que, d'une part, le jeu des liaisons prévu ci-dessus soit possible, et que, d'autre part, la molécule d'oxygène ait la faculté de se loger sans distension exagérée.

La figure ainsi réalisée, III et IV, n'est autre que celle des *mésodiarylanthracènes*.

Si la théorie était correcte les *mésodiarylanthracènes* devaient être capables d'absorber à la lumière une molécule d'oxygène pour former l'oxyde, V, que nous avons pris l'habitude d'appeler *photooxyde* pour rappeler son origine photochimique. A son tour, le *photooxyde* devait se dissocier à basse température, comme celui d'un *rubène*, en restituant de l'oxygène libre.

L'expérience fut tentée pour la première fois sur le *mésodiphénylanthracène*, VI, hydrocarbure qui, chose singulière, était connu depuis trente ans, sans que les auteurs qui l'avaient étudié aient soupçonné son étrange propriété. Pourtant le *mésodiphénylanthracène* se comporte comme un *rubène*. Le succès a même dépassé notre espoir, puisque, comme nous l'avons établi avec M. Le Bras (6), le taux de régénération de l'oxygène atteint la valeur de 95 0/0 : le *photooxydiphénylanthracène* restitue à l'état libre la presque totalité de son contenu d'oxygène.

Ainsi se trouvait vérifiée, remarquons-le en passant, la prévision formulée dès 1932 (1, p. 844) que des corps organiques connus devaient posséder, à l'insu de tous, l'oxydabilité réversible.

Le corps *diphénylé* n'est pas seul dans son cas : Willemart (7, 8, 9) a montré que les autres *anthracènes mésodiarylés* se comportaient de manière semblable, et les détails qui vont être donnés plus loin montreront que l'aptitude à former les *photooxydes* est une propriété tout à fait générale et caractéristique de la structure *anthracénique*. Les *photooxydes* sont plus ou moins enclins à subir la dissociation, suivant la nature des substituants dont ils sont chargés, mais leur formation est constante pour les dérivés *anthracéniques* les plus variés.

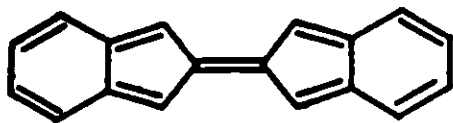
Le cas des naphtacènes (rubènes). — Il convient, à ce propos, de mettre en cause la constitution des *rubènes*.

On leur avait primitivement attribué une structure *bis-isoindélique*, VII. Mais, à la suite d'un travail d'ensemble, achevé par une nouvelle synthèse très démonstrative (11, 12, 13, 14, 15, 16), il a été établi, en commun avec MM. Horclois et Velluz, que la structure était *naphtacénique*, VIII, l'ancien « *rubène* » étant le tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène, IX. Cette conclusion a été corroborée par des travaux dus à Eck et Marvel (17), puis à Allen et Gilman (18).

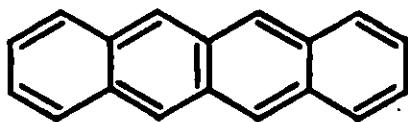
Cette rectification de formule a eu comme conséquence d'unifier les causes structurales de l'oxygénabilité rétrogressible. Le *naphtacène*, en effet, n'étant rien d'autre qu'un *benzanthracène*, c'est, en définitive, à la partie *mésodiarylanthracénique* de leur structure que les *arylnaphtacènes*, ou *rubènes*, doivent leur comportement vis-à-vis de l'oxygène.

Il existe d'ailleurs un terme de transition entre le tétraphénylnaphtacène (ancien *rubène*) et le *mésodiphénylanthracène*, c'est le tétraméthylène-2.3-diphényl-9.10-anthracène, X. Cet hydrocarbure

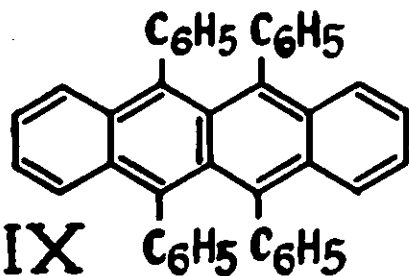
est à la fois naphtacénique, par son squelette carboné, et anthracénique par sa nature chimique : c'est aussi bien un tétrahydro-



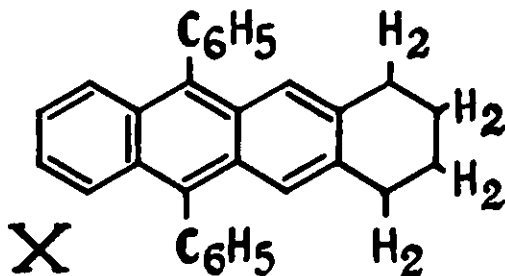
VII



VIII



IX



X

naphtacène qu'un anthracène 2.3-dialcoylé. Or il a été démontré avec M. Horclois (15) que ce corps donnait un photooxyde dissociable, au même titre que le rubrène, IX et le mésodiphénylanthracène, VI.

C'est donc bien à une structure mésodiarlylanthracénique dans le rubrène que revient le pouvoir de former l'oxyde dissociable.

On voit ainsi se dégager avec netteté l'importance de la notion de structure favorable comme condition primordiale d'une union labile entre le carbone et l'oxygène.

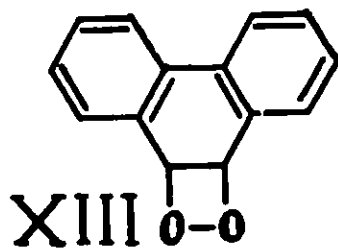
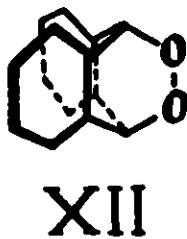
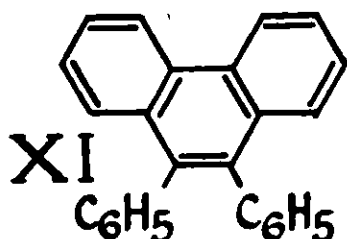
Jusqu'ici une seule structure bien définie a fait ses preuves : c'est la structure mésodiarlylanthracénique. Tout porte à croire que, là où elle se trouve, se rencontre aussi l'aptitude à enchaîner un oxygène facilement libérable. Nous l'avons démontré chez des anthracènes et des naphtacènes variés : dans un travail en voie d'impression, M. Velluz (10) le démontre pour un isomère du naphtacène, le 1.2-benzanthracène. Nous sommes convaincus qu'il doit en être de même pour les pentacènes.

L'oxygénabilité rétrogressible est liée à la présence d'une structure mésoanthracénique. — Par contre, là où n'est pas la structure mésoanthracénique manque également la réversibilité de l'oxydation, même chez les corps dont la constitution est le plus étroitement apparentée à celle de l'anthracène.

C'est ce qui a été constaté récemment, avec M. Priou (21), chez l'isomère de l'anthracène, le phénanthrène. Pourtant, il règne une grande analogie entre les deux corps et les deux séries de leurs dérivés, quant au comportement chimique général : beaucoup de synthèses et de transformations leur sont communes. Plus particulièrement intéressante est la similitude entre les propriétés des carbones méso, leur oxydabilité surtout, qui se traduit, ici et là, par la facile formation de la quinone méso correspondante, anthraquinone d'un côté, phénanthrènequinone de l'autre.

Mais la ressemblance s'arrête à la photooxydation. Ni le phénanthrène, ni le mésodiphénylphénanthrène, XI, n'ont manifesté le

moindre indice de production de photooxyde. Ainsi, contrairement à la structure mésoanthracénique, la structure mésophénanthrénique paraît inapte à contracter une union labile avec l'oxygène.



Cette différence tient probablement surtout à une raison d'ordre stéréochimique. Dans l'anthracène, l'écartement spatial des méso-carbones leur permet de former avec les deux atomes de la molécule d'oxygène un édifice tricyclique presque dépourvu de tensions internes, donc très bien équilibré, car les trois cycles sont hexagonaux, comme on le voit dans la représentation en perspective, XII.

Or, la longue histoire des réactions de cyclisations nous enseigne que les cycles les mieux équilibrés, c'est-à-dire les cycles pentagonaux et hexagonaux, sont, en même temps, ceux qui, toutes choses égales d'ailleurs, ont les plus grandes chances de se former.

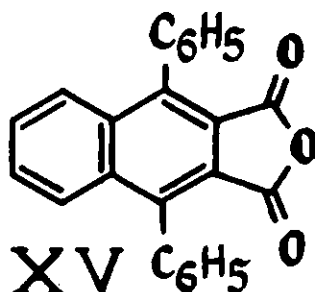
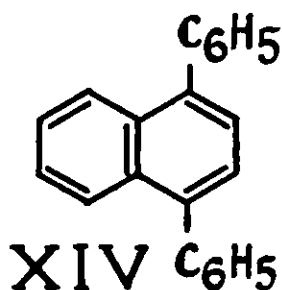
Au contraire, l'écartement des carbones mésophénanthréniques ne permet de créer avec l'oxygène qu'un cycle tétragonal, XIII, fort instable, comme on le sait : c'est probablement là que réside la difficulté, jusqu'ici insurmontée, de former un photooxyde phénanthrénique, c'est-à-dire de réaliser le premier temps de l'union labile avec l'oxygène.

La même raison n'existe pas chez le naphthalène.

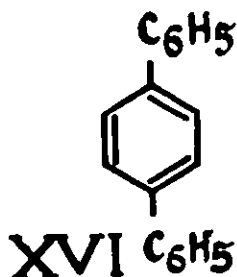
Le diphenyl-1.4-naphtalène, XIV, permettrait d'accrocher la molécule d'oxygène entre les carbones 1 et 4, comme elle l'est entre les carbones 9 et 10 d'un anthracène, les deux édifices présentant les mêmes constantes spatiales.

Pourtant, comme nous l'avons reconnu avec M. Priou (21), le diphenylnaphtalène n'est pas photooxydable, sans doute parce que le caractère méso lui fait défaut. Malgré les substituants arylés qu'ils portent, les carbones 1 et 4 sont dépourvus de la réactivité spéciale qui singularise les mésocarbones de l'anthracène et des acènes supérieurs, naphtacène ou pentacène.

Très caractéristique à cet égard est l'exemple de l'anhydride diphenyl-1.4-naphtalènedicarboxylique, XV. Ce corps, avec ses trois cycles accolés, renferme une sorte de structure mésodiarylée : l'encadrement du cycle central forme un système conjugué de



doubles liaisons en même nombre que celles qui entourent le cycle méso du diphenylantracène. Malgré ces analogies de constitution avec ce dernier, l'anhydride diphenylnaphtalènedicarboxylique n'est pas photooxydable.



Scion toute probabilité le terphényle, XVI, ne se montrera pas plus sensible à la photooxydabilité que le diphenylnaphtalène. Néanmoins, nous avons l'intention de nous en assurer.

Critique des comparaisons portant sur la photooxydabilité. — Les comparaisons qui précèdent ne peuvent être invoquées sans appeler certaines réserves, parce qu'elles portent sur une réaction de nature essentiellement photochimique : la photooxydation.

De toute évidence les irradiations de composés aussi disparates doivent différer en quantité comme en qualité, par suite des différences des pouvoirs absorbants, inconvénient qu'aggravent les irrégularités d'émission par la source et de transmission par le solvant. Le même défaut entache, d'ailleurs, toutes les expériences de photochimie, quelles qu'elles soient. Dès que deux composés n'ont pas de spectres exactement superposables, les actions photochimiques effectuées sur eux ne sont pas strictement comparables ; même si l'on égalise les nombres de photons effectivement absorbés, il reste les différences de réceptivité pour la lumière. Or rien ne permet d'affirmer qu'absorbés en mêmes nombres des photons identiques produisent des effets chimiquement comparables à l'intérieur de molécules qui n'ont pas la même réceptivité pour le rayonnement envisagé, c'est à-dire qui n'ont pas le même coefficient d'absorption : pour la même ration d'énergie lumineuse incorporée, les molécules les moins absorbantes se trouvent littéralement « gavées » par rapport aux autres.

D'autre part, si l'on voulait irradier, sous une même valeur du coefficient d'absorption, toutes les sortes de molécules à comparer, il faudrait changer chaque fois la fréquence : la comparabilité serait loin de s'en trouver améliorée.

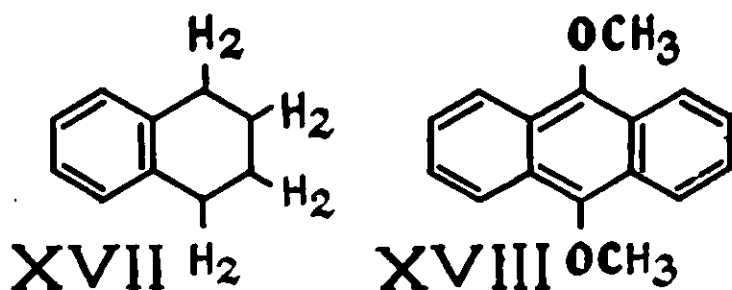
Malgré ce défaut inhérent à toute la photochimie, nous pensons que nos expériences de comparaison des photooxydabilités gardent une signification objective et permettent de tirer des conclusions valables. Il suffit de ne pas perdre de vue les limites dans lesquelles il est légitime de se prononcer.

Quand nous exposons à la même lumière solaire des solutions de naphtacènes, d'antracènes ou de naphtalènes, nous savons bien que, du seul fait des différences de leurs spectres, nous soumettons ces trois sortes de molécules à des régimes d'irradiations bien différents. Nous savons d'autre part que le correctif d'égalisation des énergies absorbées serait à peu près dépourvu de sens, étant donnés les écarts considérables des positions des bandes caractéristiques d'absorption dans l'échelle spectrale. Nous nous bornons alors à tenir compte de la difficulté, en

spécifiant que le diphénylnaphtalène est insensible à la photooxydation sous le même rayonnement qui suffit à photooxyder un naphtacène ou un anthracène. Nous n'excluons donc pas absolument la supposition que le diphénylnaphtalène puisse être photooxydé sous un rayonnement de plus grande fréquence, par exemple celui qui correspondrait à l'une des bandes principales d'absorption. Mais nous ajoutons aussi que ce mode opératoire n'apporterait pas aux comparaisons en cause l'intérêt que l'on serait tenté de lui attribuer à priori. Déjà, en modifiant la grandeur des photons, on altérerait beaucoup les conditions de comparabilité. De plus, comme il faudrait changer le solvant dont le rôle activateur sur la photooxydabilité est considérable, on aurait bouleversé par là les deux principaux facteurs des comparaisons.

Il faut remarquer par ailleurs que ce n'est pas dans les fréquences très élevées que se trouve la lumière actinique pour la réaction de l'oxygène sur la matière organique en général. Et il n'est pas nécessaire, non plus, que le rayonnement utilisé soit formé des radiations les plus énergiquement absorbées.

Aussi pauvre qu'elle soit en rayons ultraviolets, la lumière solaire suffit parfaitement à accélérer la plupart des autoxydations, même celles de corps dont les bandes principales d'absorption sont au delà des limites de ce rayonnement. Un exemple très suggestif à cet égard est celui du tétrahydronaphtalène, XVII, composé, bien moins favorisé par son spectre que le diphényl-1.4 naphtalène, XIV, pour emmagasiner l'énergie solaire, et qui est pourtant le seul des deux à se photooxyder à la lumière du jour.



Au reste, il arrive aux anthracènes, bien qu'ils soient eux-mêmes moins favorisés par leur spectre que les naphtacènes, d'être photooxydés plus intensément au soleil que ces derniers. Nous l'avons observé, par exemple, avec M. Priou, chez le mésodiméthoxyanthracène, XVIII, dont le système de bandes spectrales est plus éloigné que celui du tétraphénylnaphtacène du maximum d'émission solaire ; cependant la vitesse de photooxydation du premier est au moins cent fois plus grande que celle du deuxième. Après une exposition au soleil n'ayant duré qu'une seconde seulement le diméthoxyanthracène est déjà partiellement oxydé, alors que le tétraphénylnaphtacène est encore pratiquement inaltéré (22).

Pour ces diverses raisons et pour d'autres trop longues à énumérer, nous estimons que les comparaisons des photooxydabilités sous éclairage constant ont une signification objective, malgré les difficultés d'interprétation inséparables de l'intervention de la lumière.

En conséquence, nous nous considérons comme fondés à conclure que les structures phénanthréniques et naphthaléniques sont moins aptes que les structures anthracéniques à former des photooxydes, et par suite, à enchaîner l'oxygène sous un état rétrogressible, où il reste facilement libérable.

Comparaison entre la photooxydation rétrogressible et d'autres réactions d'addition. — La place qui vient d'être accordée à cette discussion de photochimie paraîtra peut être un peu démesurée dans l'ensemble du présent exposé. Il était néanmoins nécessaire de dis-
enter à fond la validité des comparaisons effectuées entre struc-
tures actives et inactives.

Il est même utile d'insister sur le sujet en faisant un parallèle entre l'addition photochimique de l'oxygène et l'addition non photochimique d'autres réactifs.

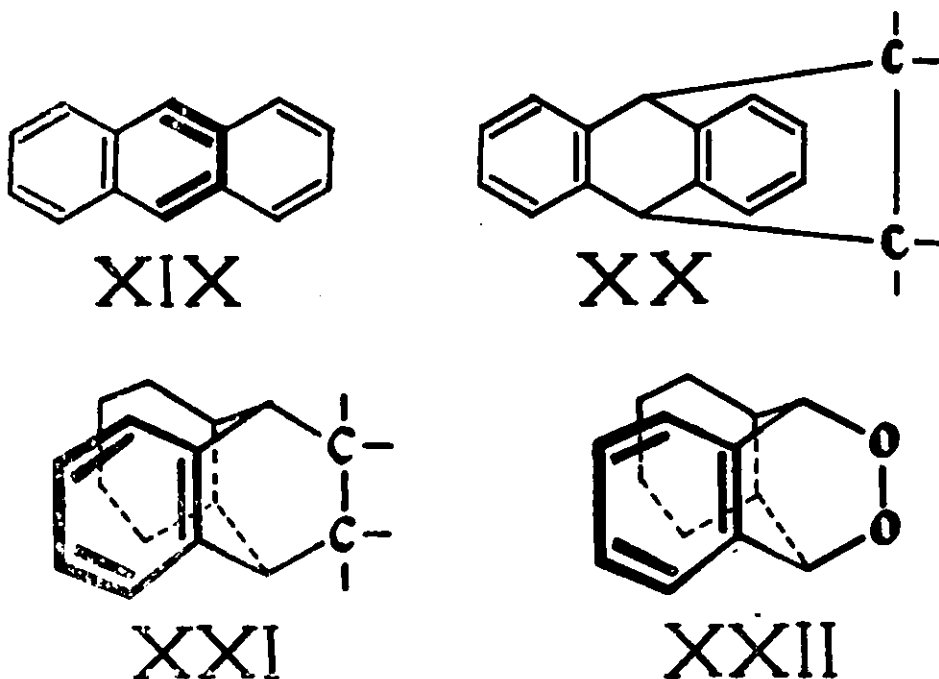
La structure mésoanthracénique, la seule apte jusqu'ici à former les photooxydes, est caractérisée en même temps par des propriétés additives remarquables. Déjà accentuée chez l'anthracène la tendance va croissant dans la série des benzologues supérieurs, naphtacène et surtout pentacène. Quand une molécule renferme un dispositif mésoanthracénique, elle manifeste une non-saturation intense, mais limitée à deux radicaux monovalents : ces deux addenda étant fixés, la molécule paraît saturée. Ainsi en est-il, par exemple, pour la réaction de Schlenk, l'addition du sodium. Comment ne pas être frappé par la différence des réactivités de l'anthracène et du naphthalène vis-à-vis du sodium ? Le premier absorbe facilement en méso deux atomes de métal, alors que le second a eu longtemps la réputation d'être inerte vis-à-vis du même réactif. Sans doute Scott, Walker et Hansley (23) ont-ils réussi à vaincre cette inertie et à combiner le sodium au naphthalène. Mais le produit résultant n'est en rien comparable au produit d'addition mésoanthracénique, ne serait-ce que parce qu'il renferme un seul atome de métal par molécule au lieu de deux. Les différences que nous avons trouvées pour l'addition photochimique d'oxygène entre naphthalène et anthracène se trouvent donc confirmées par des différences de réactivité vis-à-vis d'une addition non photochimique.

L'addition labile d'oxygène est-elle une diènesynthèse ? — Très instructif aussi est le parallèle avec une réaction qui connaît actuellement une légitime notoriété : la diènesynthèse de Diels et Alder. La structure mésoanthracénique est adaptée à cette réaction, où elle fonctionne comme diène, XIX (la partie diénique est en traits renforcés) : le philodiène se fixe en pont entre les deux mésocarbones, XX, XXI.

Il est déjà bon à noter que la photooxydation et la diènesynthèse vont de pair chez les structures qui nous intéressent : ce qui paraît favorable à l'une est également favorable à l'autre, et inversement. Ainsi la structure phénanthrénique résiste à l'addition diénique, comme elle résiste à la photooxydation. Une fois de plus la validité de nos comparaisons d'ordre photochimique se trouve confirmée, et l'on aura, par la suite, l'occasion d'en citer un nouvel exemple plus démonstratif encore.

Mais d'autres aspects de la diènesynthèse la rattachent plus étroitement à la photooxydation, tout au moins dans le domaine des corps mésoanthracéniques.

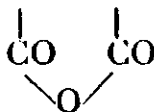
Tout d'abord, les deux sortes de produits d'addition sont dissociables : par un échauffement modéré un anthracène abandonne le philodiène primitivement absorbé, tout comme il abandonne l'oxy-



gène. L'analogie est d'autant plus troublante que la diènesynthèse constitue un enchaînement carbone à carbone. Or la liaison entre atomes de carbone n'est pas moins stable que la liaison du carbone à l'oxygène, l'énergie de la première se chiffrant par 85 calories dans l'éthane (29) par exemple, alors que la deuxième peut atteindre et dépasser 80 calories : en fait, la rupture par dissociation simple est presque aussi exceptionnelle pour l'une des liaisons que pour l'autre, comme le montre la rareté des radicaux libres ailleurs que chez les structures favorisées.

Il y a plus encore ! Si l'on examine les arrangements spatiaux, on observe qu'ils sont presque identiques, à ceci près que deux carbones occupent dans l'un, XXI, la place occupée dans l'autre par deux oxygènes, XXII. Comme il y a peu d'écart entre les diamètres réels d'encombrement des atomes des deux éléments [respectivement : 0,77 et 0,66 Å pour les rayons de covalence, en liaisons simples, d'après les récents calculs de Pauling et Brockway (29)], pas plus qu'entre les angles de leurs valences, l'échange des carbones par les oxygènes ne modifie sensiblement pas la forme de l'édifice et par suite, son équilibre.

Tout cet ensemble d'analogies n'allait pas sans suggérer l'hypothèse que la photooxydation était peut-être un cas particulier de synthèse diénique, la molécule d'oxygène, avec la double liaison de sa formule usuelle, $O=O$, fonctionnant comme philodiène, au même titre que l'anhydride maléique, $CH=CH$, par exemple.



Il s'imposait d'approfondir le parallèle entre les deux réactions.

Ce travail a été effectué, avec M. et M^{me} Velluz (30), en prenant l'anhydride maléique comme philodiène, et, comme diène, trois hydrocarbures anthracéniques, l'anthracène, le mésophénylanthracène et le mésodiphénylanthracène. D'après l'ensemble de ces expériences, les analogies entre la phlooxydation et la diènesynthèse n'ont qu'un caractère superficiel et accidentel ; elles tiennent, non pas à des relations intimes entre les deux réactions mais à une coïncidence fortuite, favorisée par un même agencement stéréochimique spécial des deux sortes de produits d'addition, XXI, XXII. Du reste, les analogies ne se manifestent que chez les corps à structure mésoanthracénique et n'existent pas en dehors d'eux. Photooxydation et diènesynthèse sont donc des opérations chimiques foncièrement différentes, comme le donnaient à prévoir les conditions physiques de leur évolution, l'une étant de nature photochimique et l'autre purement thermique.

Influence des substituants sur la mobilité de l'oxygène. — Ayant déterminé, dans ce qui précède, les conditions de structure favorables à une liaison lâche entre l'oxygène et le carbone, il nous reste à étudier les influences qui s'exercent sur la libération de cet oxygène. Ici les substituants jouent le rôle principal.

Des recherches systématiques ont été entreprises pour préciser l'action d'atomes ou radicaux variés, quand ils se trouvent sur les carbones porteurs de l'oxygène éventuellement libérable.

Cette étude avait été commencée sur les arylnaphtacènes, que l'on appelait alors rubènes. Mais la difficulté des synthèses des corps de cette série avait bientôt limité le développement du travail. La découverte de l'oxydabilité réversible des anthracènes a ouvert un champ d'expérimentation bien plus vaste.

Les substituants qui se sont avérés les plus favorables au départ de l'oxygène par dissociation thermique sont les radicaux aromatiques. Si l'on met à part l'exception, discutée plus loin, du radical mésoanthranilylique lui-même, il ne semble pas y avoir de différences marquées entre les activités des aryles les plus courants. Comme on l'a déjà dit, le mésodiphénylanthracène donne un oxyde dissociable à un taux voisin du chiffre théorique. Les restes tolyles ou naphtyles α et β donnent des rendements de même ordre [Willemart (9)]. D'après des essais anciens sur les naphtacènes, les restes carboxylés et méthoxylés en para sur les phényles seraient légèrement défavorables.

Cette activité des aryles est certainement à rapporter à leur propriété, rappelée plus haut, d'atténuer les forces de liaison du carbone qui les porte. C'est à elle qu'est due l'existence des radicaux libres triarylméthyliques : quand l'atome de carbone est chargé de trois aryles, sa quatrième valence est tellement affaiblie qu'elle perd partiellement ou totalement la faculté de se souder aux valences similaires du milieu. C'est même sur cette propriété qu'a été basé le raisonnement ayant abouti à reconnaître que la structure anthracénique devait être douée de l'oxydabilité réversible.

Il ne paraît donc pas douteux que les hauts rendements en oxygène libéré tiennent à ce singulier pouvoir qu'ont les aryles

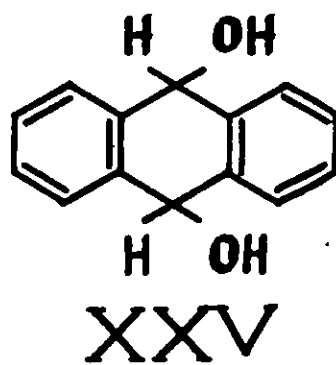
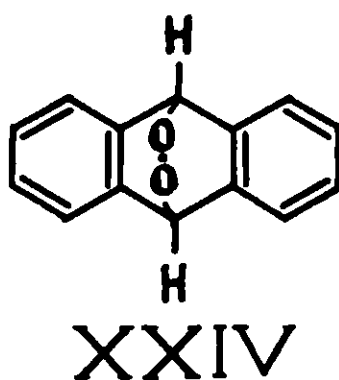
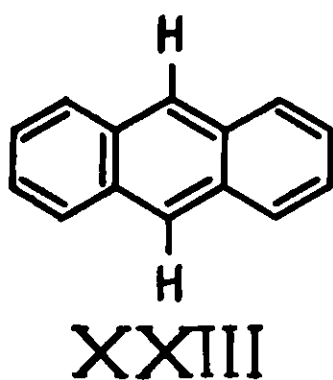
d'éteindre l'affinité chimique résiduelle du carbone adjacent et de faciliter par là les réactions de dissociation.

La démonstration en serait complète, si l'on réussissait à établir un parallélisme entre les influences d'un aryle, d'une part sur le rendement en oxygène libéré à partir du photooxyde, et d'autre part sur le taux de dissociation de l'hexaaryléthane correspondant.

Quel qu'en soit l'intérêt, cet examen systématique n'a encore été qu'ébauché. On a préféré donner l'urgence à l'étude plus générale de l'influence des groupements non aryliques; d'autant que le moins actif des aryles, c'est-à-dire le pbényle, donne déjà un rendement de 95 0/0, résultat qui ne laisse guère de marge pour une amélioration notable de la réaction.

Nous n'avons pas renoncé cependant à poursuivre le relèvement du taux de dissociation, car, en dehors de son intérêt doctrinal, un rendement suffisamment voisin de la valeur théorique permettrait d'envisager l'extraction chimique de l'oxygène de l'air, par le moyen d'un support organique à la place des oxydes métalliques anciennement utilisés à cet objet.

Après les aryles, le substituant le plus intéressant à envisager est l'atome d'hydrogène. Son influence est incontestablement néfaste, comme l'ont établi des travaux sur les naphtacènes (MM. Loury, Horclois, Badoche) et sur les anthracènes (M^{me} Velluz, MM. Gérard, Willemart, Velluz).



Soit, par exemple, l'anthracène simple, XXIII : exposé par beau soleil en solution sulfocarbonique, cet hydrocarbure fixe rapidement une molécule d'oxygène en donnant le photooxyde, XXIV.

Remarquons, accessoirement, combien il est étrange que cette réaction ait passé inaperçue pendant si longtemps ! En raison de sa transformation photochimique en un polymère appelé para-anthracène, peu de corps ont été soumis plus souvent que l'anthracène à l'action de la lumière. Pour s'apercevoir que cette irradiation engendrait aussi le photooxyde, il a fallu attendre jusqu'au moment où l'on a pu prévoir par la théorie que cette réaction devait avoir lieu et où l'on a cherché les meilleurs moyens de la mettre en évidence. L'expérience n'a été réalisée qu'en 1935, avec la collaboration de M. Marcel Gérard (32). S'il en était encore besoin ne serait-elle pas une preuve de l'utilité des théories, même imparfaites ?

Cette expérience prouve aussi que la photochimie est une science

difficile et pleine d'embûches, pour le physicien comme pour le chimiste !

Pour en revenir au photooxyanthracène, ce corps, à l'inverse de son dérivé mésodiphénylé, se décompose sans dégager traces d'oxygène. Chauffé peu au-dessus de 100° il explose brutalement en formant un curieux petit nuage. Rien ne rappelle la dissociation si calme et si régulière des photooxydes diarylés, dont les cristaux se trouvent progressivement remplacés par ceux de l'hydrocarbure libre, au fur et à mesure que se dégage l'oxygène libre.

Ainsi qu'il fallait s'y attendre, le naphtacène non arylé présente les mêmes particularités que son benzologue inférieur, l'anthracène : le photooxyde, décrit avec M. Horclois (14), subit la même destruction explosive sans émission d'oxygène.

Ces différences de comportement des photooxydes arylés et non arylés ne tiennent pas à des différences de constitution chimique : l'hydrogénation, XXV, des deux sortes d'oxydes, étudiée avec M. Houpillart (19), ne laisse aucun doute à cet égard.

Quand on a simultanément en méso un aryle et un hydrogène, le résultat de la pyrolyse est variable : il se libère généralement un peu d'oxygène, mais toujours avec un rendement peu élevé.

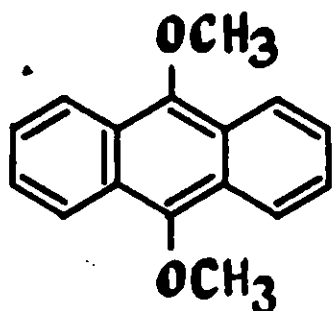
Chez les naphtacènes, qui possèdent quatre mésosommets, on dispose d'arrangements plus variés pour le garnissage par des substituants. Tous les arrangements possibles n'ont pas encore été réalisés, mais on en a eu suffisamment pour affirmer que la présence d'hydrogène en méso nuit toujours à la libération de l'oxygène. Déjà avec un hydrogène sur un seul des quatre mésosommets, les trois autres étant arylés, Badoche (20) a constaté une sérieuse gêne à la dissociation.

Il est raisonnable de rechercher la cause de cette action de l'hydrogène dans son affinité pour l'oxygène et, plus encore, dans son activité chimique, quand il est sur un mésosommet. Au moment de la rupture des liaisons carbone-oxygène la molécule passe par un état déséquilibré favorable à une action oxydante, laquelle se porte alors sur l'hydrogène et n'est plus réversible. D'après cette hypothèse, il y aurait dissociation normale dans tous les cas, mais, en présence de substituants défavorables, il y aurait secondairement une réoxydation du substrat par la molécule d'oxygène momentanément libérée, et qui se trouve activée du fait de ses deux valences encore libres ; l'oxygène serait ainsi repris d'une autre manière aussitôt après avoir été provisoirement libéré.

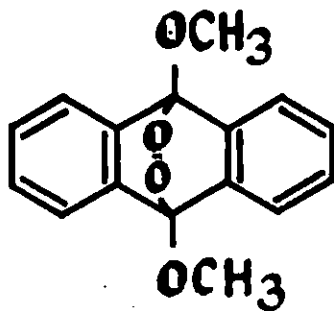
Si l'on éloigne l'hydrogène du mésosommet, en intercalant un carbone, ce qui revient à lui substituer un alcoyle, les résultats ne sont guère meilleurs. D'après Willemart (25), le remplacement de l'hydrogène en méso par des méthyles ou des éthyles ne facilite en rien le départ de l'oxygène. Il en est à peu près de même avec les substitutions mixtes, simultanément arylées et alcoylées (26). Ceci prouve que les alcoyles ne sont pas beaucoup plus résistants que l'hydrogène à l'attaque oxydante.

On a également soumis aux essais des substituants d'un autre genre, tels que : halogènes, carboxyle, carbométhoxyle, méthoxyle. Aucun ne s'est montré aussi favorable que les aryles à la disso-

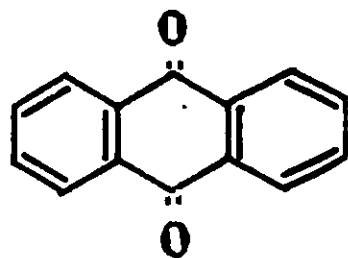
ciation ; les halogènes nuisent même à la formation du photooxyde (27).



XXVI



XXVII



XXVIII

Un cas intéressant à souligner est celui du méthoxyle, où l'oxygène lui-même intervient comme substituant, par exemple dans le mésodiméthoxyanthracène, XXVI. N'était-il pas à supposer que la présence, *in situ*, de deux oxygènes devrait exercer une répulsion vis-à-vis d'une molécule étrangère du même élément, effet qui se serait marqué extérieurement, d'abord par une entrave à la photooxydation, puis par une plus grande facilité de dissociation. En fait, c'est le contraire qui a été constaté (22), le mésodiméthoxyanthracène est le corps le plus facilement oxydable que nous ayons rencontré, et son photooxyde, XXVII, se transforme à chaud en anthraquinone, XXVIII, sans dégager d'oxygène.

Comme bien l'on pense, nous n'avons pas oublié l'influence des substituants sur les noyaux benzéniques extérieurs. Mais les expériences en cours sur le sujet ne sont pas assez avancées pour qu'il y ait lieu présentement d'en faire état.

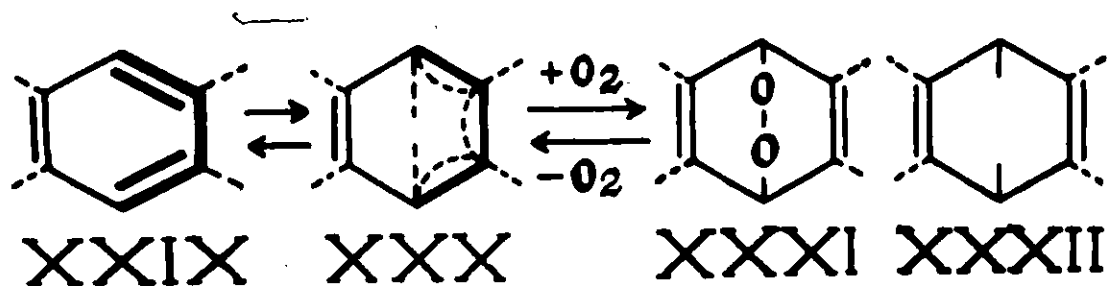
Je crois devoir annoncer cependant que certaines substitutions en α influencent considérablement le régime de la dissociation. Le photooxyde diméthoxylé-1.4, obtenu avec M. et M^{me} Velluz, se dissocie déjà lentement à la température ordinaire.

Mécanisme de l'addition rétrogressible de l'oxygène. — Nous allons maintenant discuter le mécanisme de l'union labile carbone-oxygène, simultanément sous ses deux aspects, qui concernent, d'une part, le mode de pénétration de l'oxygène dans la molécule organique et, d'autre part, le mode de séparation des deux molécules, lors de la dissociation.

A s'en tenir au simple examen des formules de réaction, on pourrait croire qu'il y a peu de choses à en dire. Le premier temps, la lixation de l'oxygène, paraît être une banale addition 1-4, comme on en connaît tant d'analogues dans les systèmes de doubles liaisons conjuguées. Il suffit de considérer, deux des liaisons éthyléniques du cycle méso comme formant un système conjugué, XXIX. On leur applique, par exemple, le schéma classique de Thiele, qui fait apparaître une non-saturation aux extrémités du système, en l'espèce aux carbones méso, XXX ; l'addition avec l'oxygène aboutit alors, sans difficulté, à la formule des photooxydes, XXXI.

Quant à la dissociation, il n'y aurait qu'à reprendre en sens inverse la série des transformations.

Pour une réaction de type courant, il n'y aurait effectivement pas à insister davantage. Mais ici il y a deux raisons de s'appesantir



sur le mécanisme. La première est que la formation de l'oxyde appartient à un type exceptionnel de réactions, car elle est de nature essentiellement photochimique : elle est une des rares réactions qui ne se produisent pas sans lumière. La deuxième raison est que la dissociation du photooxyde est un phénomène chimique absolument anormal : s'il obéissait aux affinités mutuelles des éléments qui le constituent, plutôt que de rendre son oxygène, le photooxyde chauffé devrait faire explosion, comme le font les peroxydes organiques en général, et même certains des photooxydes anthracéniques ou naphtacéniques.

Dans l'ordre logique, il convient de se préoccuper d'abord des termes intermédiaires entre la molécule hydrocarbonée libre, XXIX, et son photooxyde, XXXI.

Il est intuitif que les molécules initiales, oxygène aussi bien qu'hydrocarbure, doivent subir des modifications internes pour s'unir entre elles ; elles doivent au moins être le siège d'un réarrangement des liaisons.

La difficulté est de savoir si ce remaniement a lieu indépendamment de la réaction d'addition, donc s'il comporte la création préalable d'espèces chimiques nouvelles, comme réactifs inévitables du processus.

Un grand nombre d'auteurs pensent que, dans les additions, les deux réactifs partenaires passent obligatoirement par une phase biradicale permettant aux liaisons ainsi libérées de contracter l'union additive. Le schéma de Thiele, XXX, n'est rien d'autre, au fond, que l'une des expressions de cette manière de voir.

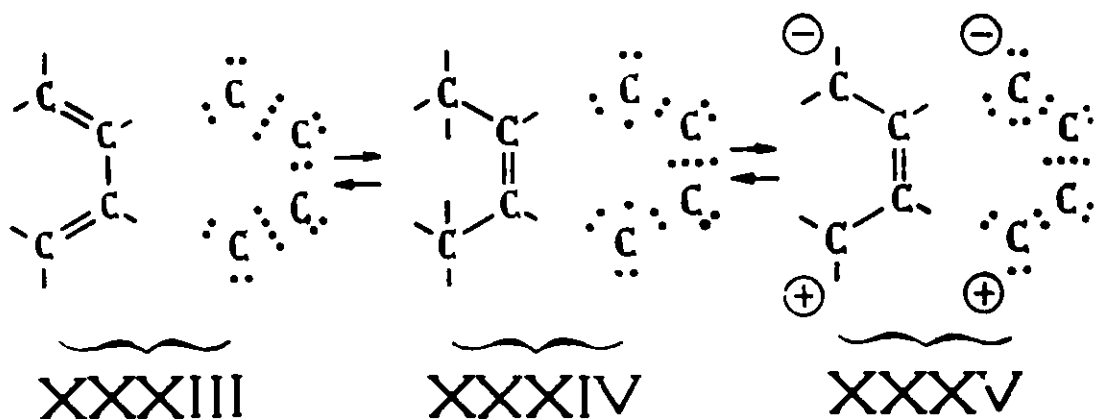
La structure mésoanthracènediyle envisagée en tant qu'intermédiaire possible dans l'union labile. — En ce qui concerne plus spécialement la structure mésoanthracénique, l'idée a été émise depuis 1911 par Schlenk et Weickel (31), qu'il devait exister des relations de tautomérisation véritable entre la forme ordinaire, XXIX, et la forme biradicale, XXXII. Les auteurs se basaient sur le raisonnement reproduit plus haut et d'après lequel les mésocarbones sont des carbones polyarylméthyliques, aptes à donner le même genre de dissociation en radicaux libres que la paire de carbones des polyaryléthanes, à cette seule différence près que les deux tronçons radicaliques restent solidaires l'un de l'autre à l'intérieur de la même molécule.

Cette formule biradicalaire de la structure anthracénique avait été envisagée, dès 1892, par Linebarger (33), justement pour expliquer l'action de la lumière. A cette époque là, il est vrai, la conception radicalique ne pouvait avoir le sens précis que lui ont donné plus tard les célèbres travaux de Gomberg sur les radicaux libres.

Par la suite, de nombreux auteurs ont adopté les conclusions de Schlenk et apporté à la formule diradicalaire de l'anthracène l'appui d'expériences et d'arguments théoriques. Rappelons, entre autres, les travaux sur le phénomène de thermochromie par Ingold et Marshall (34) ainsi que par Schlenk et Bergmann (35), puis les importantes études générales de Clar sur l'ensemble de la question des diyles (36).

Toutefois les idées sur les diradicaux ont beaucoup évolué dans ces dernières années et l'on a mis en cause l'existence réelle du diradical en tant que tautomère distinct de la molécule non radicalique.

La principale objection contre l'existence de la forme diradicalaire vient des mesures de magnétisme effectuées par Müller et Müller-Rodloff (40, 41). Si l'anthracène prenait cette forme, caractérisée en notation électronique par deux électrons non couplés, XXXIV, il devrait avoir un moment magnétique permanent, comme en ont un les monoradicaux (42), grâce au spin non compensé de l'électron isolé dans leur valence libre. Or, d'après Müller, on n'observe jamais de paramagnétisme quand la formule électronique du diradical est tautomère d'une formule non radicalique, c'est-à-dire quand les deux électrons découplés ont la possibilité de se recou-



pler par réarrangement interne (cf. par exemple XXXIII et XXXIV). Ainsi en est-il même pour des corps dont la haute coloration était considérée comme l'indice d'une forte dissociation en diradical, et qui, par suite, ne contiennent de formes diradicales qu'en concentrations assez faibles pour n'être pas décelables par leur paramagnétisme.

Les études spectrales n'ont pas mieux réussi à manifester l'existence d'une forme diradicalaire. En particulier, la coloration que prend à chaud le diphenylantracène dissous, et qui avait été considérée comme le signe d'une transformation en diradical (34, 35), ne correspond à l'apparition d'aucun spectre caractéristique (43).

elle paraît due simplement à l'effet bien connu du chauffage qui accroît souvent le pouvoir absorbant des corps, phénomène rendu plus sensible ici par la position des bandes spectrales du diphenylanthracène au voisinage du visible.

On en arrive ainsi à se demander d'une manière plus générale s'il est possible qu'existe une tautomérisation basée, comme celle des diradicaux (XXXIII et XXXIV), sur ce qui a été appelé « isomérisation électronique » (Burawoy, 44), c'est-à-dire sur une différence d'arrangements électroniques. A la même classe appartiendraient d'autres formes des molécules, activées par déplacement interne d'électrons [« tautomérisation de valence » (Wieland, 37), « mésomérisation » (Ingold, 38), etc...], non seulement les divers diradicaux ayant leurs valences libres ailleurs qu'en méso, mais aussi des formes résultant du déplacement d'une paire d'électrons restés couplés, XXXV, formes caractérisées par une polarité électrique, ainsi que par un « trou de valence » (Bindungs-Lücke) (Eistert, 39) au pôle positif.

Pour n'être pas du type diradical, cette dernière forme conviendrait cependant tout aussi bien pour expliquer l'activité spéciale des mésocarbones; mais elle n'échapperait pas davantage au doute concernant son existence indépendante.

Il semble bien que la difficulté doive être résolue bientôt par la théorie de la résonance qui parviendra à fondre les diverses conceptions, comme elle y a réussi pour la structure du benzène. La notion de diradical, considéré comme tautomère distinct, ne subsistera plus alors, du moins sous son aspect antérieur.

Il est déjà remarquable que l'on puisse retrouver théoriquement la réactivité spéciale des mésocarbones de l'anthracène, sans recourir aux états excités de la molécule, radicaliques ou autres, mais uniquement par des considérations de probabilité de réaction, probabilité évaluée d'après le nombre des *états non excités* de la molécule (Pauling, 28). Le raisonnement ne fait appel qu'à la notion de stabilité de résonance et nullement à un certain état « diyle » préexistant.

L'état diyle est donc un état hypothétique sur l'existence séparée duquel pèsent toutes sortes de doutes, du moins tant qu'il ne s'agit que de structures carbonées relativement simples et envisagées dans les conditions extérieures ordinaires. Mais il n'est pas exclu, bien entendu, que des conditions extérieures déterminées, ou des structures spéciales, ne soient capables de stabiliser le diradical: on s'en apercevrait d'ailleurs, aussitôt, par l'existence de paramagnétisme, comme on verra plus loin un exemple net, à propos de l'hémoglobine.

D'un autre point de vue, il est important de souligner que cette incertitude est peu gênante pour nos raisonnements sur la théorie de l'oxydabilité réversible de la matière organique. Réel ou seulement virtuel, l'état diyle est surtout à envisager comme une figuration commode de la propriété caractéristique de la structure mésanthracénique. L'essentiel pour nous est la réalité de l'existence de cette propriété caractéristique, c'est-à-dire l'aptitude qu'ont deux liaisons d'écartement convenable à se dégager en synchronisme et

à se réintégrer de même dans la structure de la molécule, au moment, soit d'une addition, soit d'une dissociation.

Si l'on se demande maintenant en quoi consiste l'action déterminante de la lumière sur la photooxydation, il est difficile de se contenter de l'ancienne hypothèse de Linebarger que la lumière agit en formant le diradical.

Même s'il était démontré que le diradical ait une existence individuelle distincte, on ne pourrait pas considérer que sa création soit le principal de l'effet photochimique, car, alors, toutes les additions en méso seraient activées par la lumière. Ce n'est justement pas ce que l'on observe. En particulier, nous avons constaté que l'addition diénique de l'anhydride maléique n'était pas photo-sensible, malgré ses grandes analogies avec l'addition de l'oxygène.

Le dimère est-il un terme intermédiaire obligatoire de la photooxydation ? — L'acte préparatoire à la photooxydation, exercé par la lumière sur les molécules anthracéniques, est probablement plus compliqué que l'ouverture pure et simple des liaisons destinées à réagir. C'est du moins l'idée qu'imposent les données cinétiques de la réaction.

Bien que l'étude cinétique ait porté seulement sur le rubrène, ou tétraphénylnaphtacène, ses conclusions, sous réserve de vérification ultérieure, peuvent être transposées aux corps anthracéniques, puisque c'est la même structure qui est en cause dans les deux séries.

Deux points également importants ressortent des travaux de Gaffron (45), de Bowen et Steadmann (46), et enfin de Koblitz et Schumacher (47) : tout d'abord, le rendement quantique de la réaction est égal à l'unité, ensuite, il faut l'intervention de deux molécules d'hydrocarbure pour qu'aboutisse la photooxydation d'une seule.

En conséquence, la lumière agit en activant une seule molécule, alors que deux prennent une part obligatoire à la réaction. Ainsi, quelle que soit la nature de la modification imprimée à la molécule par le photon, l'effet produit n'est pas suffisant pour que l'oxydation s'ensuive directement.

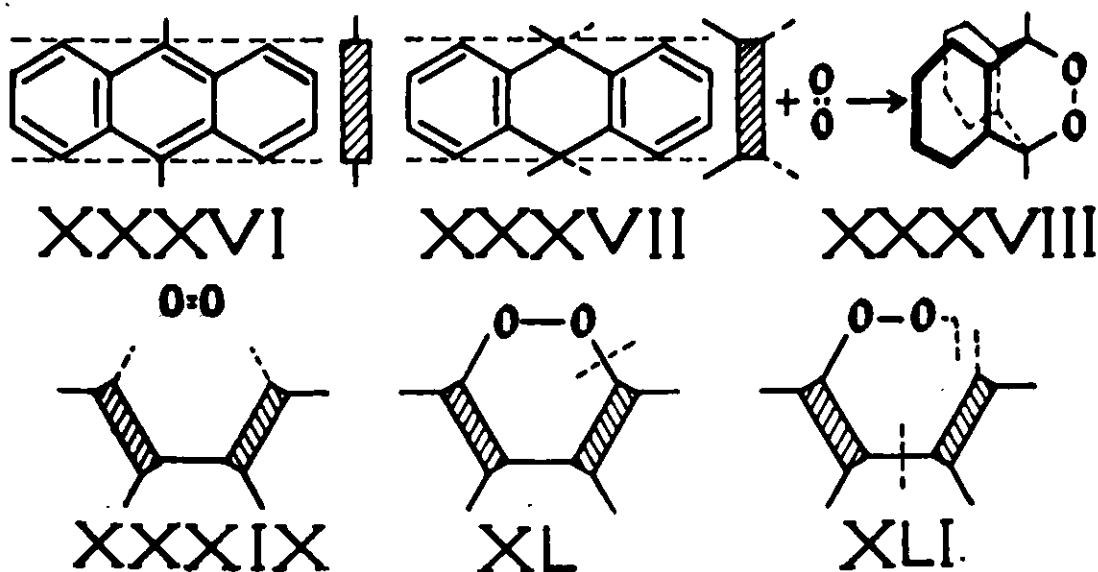
Dès lors la notion de diradical ne se montre pas d'un grand secours pour expliquer ce phénomène aussi singulier qu'imprévu. Si le diradical était le résultat de l'action lumineuse, comme l'avait suggéré Linebarger, on ne verrait pas pourquoi il n'absorberait pas aussitôt l'oxygène, à la manière des autres radicaux libres ; on ne comprendrait pas pourquoi il ne pourrait pas réagir sans l'aide d'une autre molécule, et surtout d'une molécule non activée.

Nous pensons que la clef du mystère doit être recherchée plutôt dans des considérations de stéréochimie. Pour qu'une union chimique ait lieu, il ne suffit pas que les valences intéressées se trouvent dans l'état voulu de réactivité, il faut, en plus, qu'elles soient amenées en voisinage. Toute raison qui les maintiendra écartées l'une de l'autre sera suffisante pour empêcher la combinaison. Réciproquement, toute cause de rapprochement spatial deviendra facteur de réaction. On sait le remarquable parti qu'a

tiré Ruzicka de cette simple notion pour expliquer les singularités de la formation des cycles.

Nous avons été conduits à recourir à la stéréochimie par l'étude attentive du cas de l'anthracène simple, spécialement de sa polymérisation en para-anthracène. Bien qu'elles soient l'une et l'autre de nature essentiellement photochimique, la polymérisation et l'oxydation de l'anthracène se gênent mutuellement, ce qui favorise l'une entravant l'autre et réciproquement. Nous en avons conclu, avec M. Gérard, que les deux devaient se disputer quelque chose de commun dans la série des transformations qui leur donne naissance. Ce quelque chose aurait pu être tout simplement le diradical. Mais les données cinétiques sur la photooxydation du rubrène nous ont suggéré que la partie commune aux deux réactions devait aller jusqu'à la dimérisation, tout au moins dans son premier temps. L'examen des modèles réels des molécules appuie fortement cette conviction.

Plaçons en vis-à-vis, en respectant le mieux possible leur dimensions relatives, la molécule d'oxygène et celle d'anthracène, soit sous la forme ordinaire, XXXVI, soit sous la forme diyle, XXXVII (le large trait barré représente la projection de la molécule dans la position perpendiculaire au plan de la figure). Même le diyle n'est pas en situation favorable à l'union avec l'oxygène. Pour former le photooxyde, XXXVIII, il doit ramener ses valences libres, qui sont divergentes, à converger vers l'oxygène. Il en résulte pour la molécule une forte déformation qui la plie par le milieu, et rien ne donne à penser que la simple action de la lumière puisse pratiquer une opération aussi spéciale.



Les rectangles hachurés représentent la projection de la formule de l'anthracène disposée normalement au plan de la figure.

Au contraire, effectuons le premier temps d'une dimérisation, c'est-à-dire la soudure de deux molécules d'anthracène par une seule liaison, XXXIX.

Ce dimère se présente ainsi à son tour comme un diradical, mais

sa forme est bien plus favorable à la capture de l'oxygène, d'abord parce que la déformation, répartie sur deux molécules, entraînera une moindre tension pour chacune d'elle, et aussi, plus encore, parce que les valences libres seront devenues convergentes. L'oxyde intermédiaire, trimoléculaire, XL, étant fait, le plus difficile est accompli, car la combinaison de l'oxygène avec l'hydrocarbure y est amorcée : elle s'achève par l'élimination ultérieure de la molécule en trop, XLI.

En somme, ce qui serait oxydable, ce ne serait pas la molécule monomère, mais un dimère.

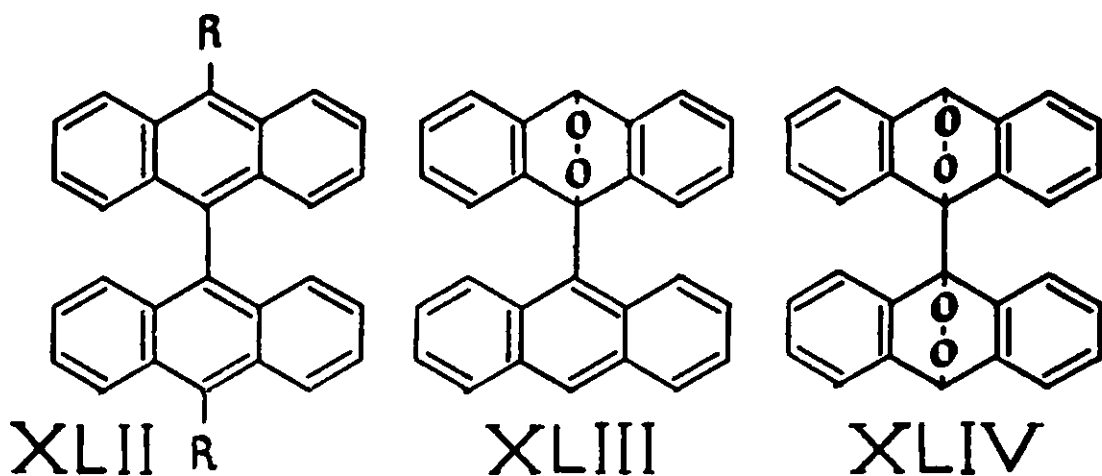
Sans doute la polymérisation photochimique u'a-t-elle été observée effectivement que chez un très petit nombre d'anthracènes (*). Cela suffit toutefois à manifester une tendance générale de la structure mésoanthracénique à s'unir à elle-même : si le polymère n'en résulte habituellement pas, c'est parce qu'il est trop dissoluble.

Au demeurant, cette instabilité vraisemblable du dimère supposé n'est pas défavorable au mécanisme proposé pour la photooxydation : bien au contraire, elle n'empêcherait pas le dimère d'apparaître comme intermédiaire juste le temps d'accrocher l'oxygène, mais elle l'empêcherait d'être soit une gêne, soit une concurrence pour la photooxydation.

Le même raisonnement s'appliquerait aussi à la structure naphtacénique.

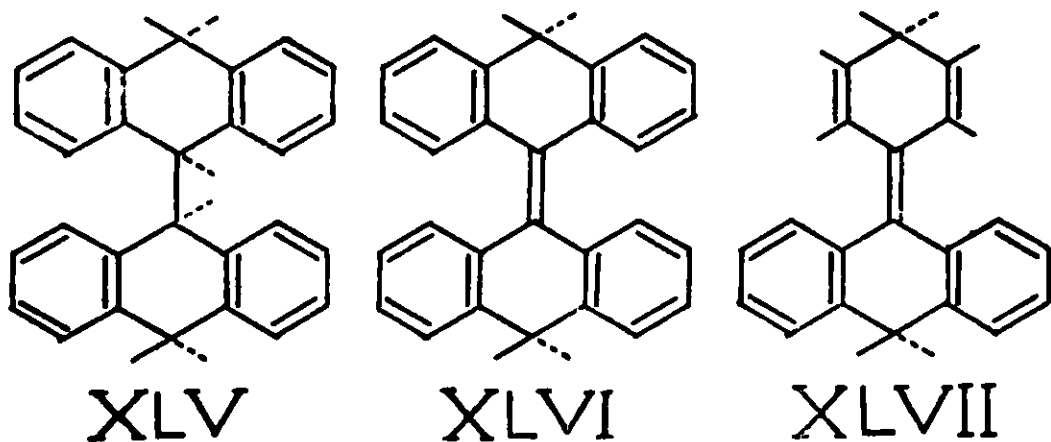
Par ailleurs, le polymère de l'anthracène, le para-anthracène, n'est pas photooxydable. Ce n'est donc pas lui le terme intermédiaire de la photooxydation : il représente un état trop stable de l'enchaînement moléculaire. Peut-être aussi est-il plus polymérisé qu'on ne l'admet généralement : une formule trimère a été suggérée (48).

Importance des facteurs spatiaux de la réaction pour déterminer l'absorption de l'oxygène libérable — La nécessité de conditions stéréochimiques favorables ressort encore d'un exemple d'ordre tout autre : l'impossibilité de photooxyder le mésodianthranyle, XLII.



(*) Willemart en a fait connaître récemment deux nouveaux exemples (50).

Ayant en vue la préparation du bisphotooxyde du mésodianthranyle, XLIV, nous avons eu la surprise, avec M. et M^{me} Velluz, de constater que ni le dianthranyie, ni son dérivé 10.10'-diphénylé, n'absorbaient l'oxygène à la lumière : on n'obtient même pas le monophotooxyde, XLIII.



Ici, contrairement à ce qui a été signalé à propos des phénanthrènes ou des naphthalènes, la différence avec le comportement des anthracènes simples ne peut pas être mise sur le compte des modalités d'absorption de la lumière, puisque les spectres d'absorption correspondants sont presque identiques, avec un léger décalage qui est justement dans le sens favorable aux dianthranyles, c'est-à-dire dans le sens d'une plus grande absorption de la lumière solaire.

D'un autre côté, ainsi qu'on l'a souligné plus haut, les substituants aryliques en méso sont propices à la photooxydation. Un dianthranyie n'étant pas autre chose qu'un arylanthracène, savoir : un anthranylanthracène, rien ne permettait de prévoir d'effet inhibiteur mutuel entre les mésoanthranyles.

Cette inertie singulière a été rapportée à une cause spatiale : les deux pôles d'activité chimique d'un dianthranyie sont trop écartés par rapport aux dimensions de la molécule d'oxygène pour pouvoir saisir et retenir celle-ci par un mécanisme semblable à celui que met en œuvre un anthracène.

Les deux pôles d'activité chimique, ou radicaux libres, doivent occuper les deux positions les plus éloignées, conformément au schéma de Clar (49), XLVI, parce que les valences libres intermédiaires des deux structures anthracéniques, XLV, sont trop rapprochées l'une de l'autre pour ne pas s'unir et se saturer mutuellement.

C'est probablement là une règle générale commune à tous les systèmes de doubles liaisons en conjugaison homogène : l'activité chimique due à la capacité additive de l'ensemble se concentre en deux pôles seulement, quel que soit le nombre des doubles liaisons. De plus, ces pôles se placent en positions éloignées, comme s'ils se repoussaient.

Il y a cependant une difficulté : un aryle quelconque, même le phényle, quand il est en méso, constitue avec l'anthracène un sys-

tème de doubles liaisons conjuguées semblable à celui du mésodianthranyle, XLVII : par suite, l'écartement des pôles d'activité chimique devrait être le même dans l'anthracène mésophénylé, ou mésouaphtylé, XLVII, que dans le mésodianthranyle, XLVI. Mais alors pourquoi les deux premiers sont-ils photooxydables, tandis que le dernier ne l'est pas ?

La différence tient certainement à l'activité spéciale du système méso de l'anthracène, activité à laquelle précisément nous avons attribué plus haut la photooxygénabilité. La réactivité des carbones d'un aryle benzénique ou naphthalénique est trop faible pour entrer en compétition avec celle des mésosommets d'un anthracène, par suite, les pôles d'activité chimique des monoanthracènes arylés n'ont pas de raison de quitter l'unique système méso de la molécule. Mais si deux systèmes méso sont en concurrence, comme chez le mésodianthranyle, l'activité chimique se répartit entre eux : il en résulte cet éloignement des pôles attractifs, auquel nous attribuons l'impossibilité d'accrocher la molécule d'oxygène à un mésodianthranyle.

Nature de la liaison labile oxygène-carbone. — Le plus difficile à expliquer dans le phénomène de l'union labile est évidemment la libération de l'oxygène. La condition primordiale à remplir est que la dissociation de l'oxyde n'exige pas une énergie trop grande, sinon le support organique ne résisterait pas ; par suite, le travail accompli par les forces chimiques, lors de l'union, ne doit pas être élevé.

On se trouvait ainsi conduit à supposer que l'union labile n'était peut-être pas assurée par des liaisons de même sorte que les liaisons ordinaires, trop difficiles à rompre. Le photooxyde ne serait-il pas une sorte de complexe dans lequel les molécules associées garderaient leur individualité, sans échanger de valences proprement dites ?

La question a été réglée, pour le compte du tétraphénylnaphtacène, par les mesures thermochimiques et magnétiques effectuées par Enderlin. La conclusion a été des plus nettes ; il serait seulement désirable de la généraliser par un travail semblable portant sur les anthracènes, travail qui est en projet.

En ce qui concerne la chaleur de formation du photooxyde à partir de l'hydrocarbure (51), elle est de 22,3 calories, c'est-à-dire faible en comparaison de celle des oxydations stables, qui atteignent l'ordre de 100 calories. Inversement, cette chaleur est trop forte pour une simple association moléculaire, mais elle concorde parfaitement, au contraire, avec notre hypothèse d'une union par valences atténuées.

Quant aux données du magnétisme (52), elles ne sont pas moins formelles, en raison de la propriété exceptionnelle que possède l'oxygène moléculaire d'être fortement paramagnétique. Si la molécule d'oxygène avait été intacte dans le photooxyde, on aurait observé une dépression accentuée du diamagnétisme de la molécule, ce qui n'a pas été le cas.

En conséquence, dans le photooxyde, l'oxygène et le substrat sont unis par des valences normales, conformément à la formule

admise, XXIV. Par la suite, cette constitution a été confirmée par les expériences d'hydrogénation déjà relatées (19), qui fournissent le dihydroxyde, XXV, prévu d'après la formule du photooxyde.

Une autre conclusion est à tirer de cette étude. Puisque l'oxydation photochimique du rubène est exothermique, la lumière n'y intervient que comme agent catalytique et pourra être suppléée par un catalyseur approprié. Il s'ensuit que l'oxygénabilité du rubène doit pouvoir se développer dans les conditions de la réversibilité thermodynamique, ce qui suffit à légitimer l'usage anticipé du qualificatif « réversible » appliqué à l'oxygénation des anthracènes et des rubènes.

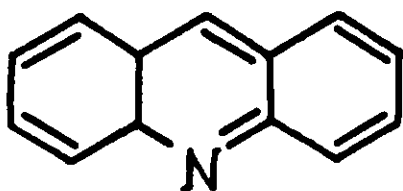
Unions labiles mixtes de l'oxygène avec le carbone et un autre élément. — Il s'imposait de rechercher si des structures apparentées à la structure anthracénique n'étaient pas douées de la même propriété d'oxygénabilité.

Des expériences dans diverses directions ont été entreprises : il ne sera fait mention que de celles qui concernent l'union mixte avec un autre élément.

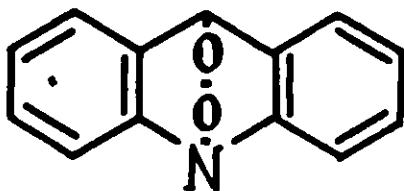
L'azote était le premier à envisager. Tout d'abord, il peut être substitué à un sommet carboné dans un cycle aromatique, en n'y changeant presque pas la structure, comme en témoignent la persistance du caractère aromatique et, plus encore, les étroites analogies des spectres d'absorption.

Nous espérons aussi que l'azote, élément moins oxydable que le carbone, accentuerait la fragilité de l'union avec l'oxygène.

Les expériences, faites avec M. Houpillart (53), ont porté sur l'acridine, XLVIII, et son dérivé 9-phénylé, en vue d'obtenir le photooxyde, XLIX (*).



XLVIII



XLIX

Nous n'étions pas les premiers à nous préoccuper d'une comparaison des propriétés photochimiques entre l'acridine et l'anthracène. Déjà en 1895, Orndorff et Cameron (54) avaient signalé une remarquable analogie : l'acridine donne, comme l'anthracène, un photopolymère rétrogressible.

En dépit de ce que semblait laisser prévoir cet indice encourageant, nous n'avons pas réussi à former de photooxyde.

(*) Cette formule a été déjà attribuée par Lehmstedt et Klee (55) à un peroxyde d'acridine, qui ne correspond pas au photooxyde : la question est en suspens.

Toutefois, on ne peut pas dire qu'il ne se passe rien pendant l'irradiation. Il est probable que se produisent les premières phases de la photooxydation, le processus étant interrompu avant son accomplissement final. C'est ainsi du moins que nous expliquons la photosensibilisation qu'exerce l'acridine, comme nous l'avons constaté après Pinnow (56) : l'oxygène serait activé par un début de combinaison avec le photosensibilisateur. Si l'union ne va pas jusqu'à la formation du photooxyde isolable c'est, assurément, parce que l'azote manque d'affinité pour l'oxygène.

Cette idée nous donne l'espoir d'aboutir à une union mixte, en nous adressant à un élément qui soit plus oxydable que l'azote, mais cependant pas au point de s'opposer à la dissociation.

Suggestions concernant la fonction respiratoire de l'hémoglobine. — Parmi les éléments auxquels on doit songer, comme troisième partenaire de l'union labile avec l'oxygène, il en est un qui mérite une attention particulière, c'est le fer.

Le fer présente déjà, pour une telle étude, l'avantage d'évoluer facilement entre plusieurs états d'oxydation, particularité favorable à une liaison passagère avec l'oxygène.

Mais il a surtout l'intérêt de figurer comme pièce essentielle dans des molécules, les pigments respiratoires du type de l'hémoglobine, dont la principale propriété est justement l'union labile avec l'oxygène. On a même été jusqu'à admettre que, dans l'hémoglobine, le fer était l'unique support de l'oxygène libérable.

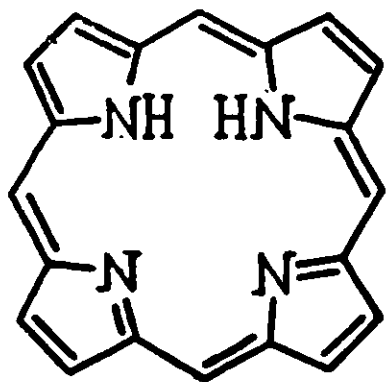
En réalité, on ne sait encore rien sur le mécanisme chimique de l'oxygénabilité réversible de ces composés singuliers : en particulier, on n'a aucune idée sur le mode d'enchaînement de la molécule d'oxygène libérable dans l'oxyde dissociable, ou oxyhémoglobine.

Sans prétendre trouver d'emblée la solution d'un aussi difficile problème, nous allons essayer de voir si les notions acquises n'y apporteraient pas quelques lueurs.

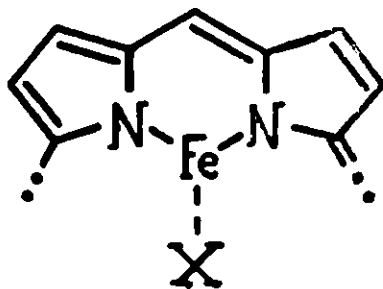
Pour simplifier les raisonnements, ne considérons dans la formule de la porphine, L, que la partie correspondant au complexe ferrique, LI, d'une hémine, dont l'ion négatif est représenté par $x^{(*)}$. L'un des deux atomes d'azote, s'il vient à passer à la coordinence quatre, prendra la place du métal comme centre de charge positive opposé à l'ion négatif x : il en résultera la structure LII, caractérisée par un hexagone à deux doubles liaisons conjuguées. Dans cet hexagone s'établira une résonance entre les deux structures ioniques, LIV et LV, par l'intermédiaire du système de doubles liaisons conjuguées de l'anneau porphinique. En raison de la haute symétrie de ce dernier, les deux structures LIV et LV sont d'énergies très voisines : la résonance déterminera donc dans l'hexagone ferrique une stabilité et des propriétés rappelant jusqu'à un certain point celles des noyaux aromatiques et, plus expressément, celles du noyau pyrimidinique, LVI.

(*) Pour la même raison de simplification, on a omis les liaisons coordinatives du fer avec les deux autres azotes porphiniques, ainsi qu'avec la globine, liaisons qui n'interviennent pas dans les raisonnements, d'où l'inutilité d'en surcharger les schémas.

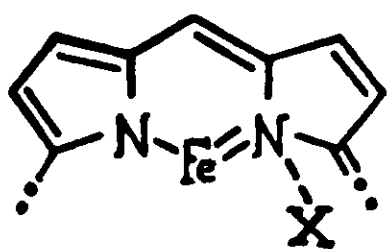
Comme, par ailleurs, les deux noyaux pyrroliques adjacents, LII, ont aussi un réel caractère aromatique, on voit que l'hexagone ferrique doit jouir de plusieurs des propriétés du mésocycle anthracénique. En particulier, il doit être apte à prendre une molécule d'oxygène, LII et LIII, par le même jeu de liaisons qu'un



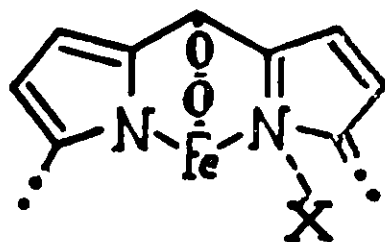
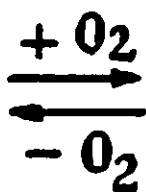
L



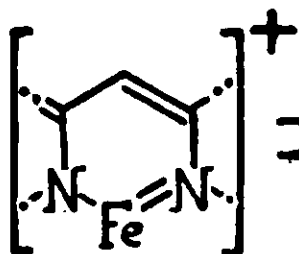
LI



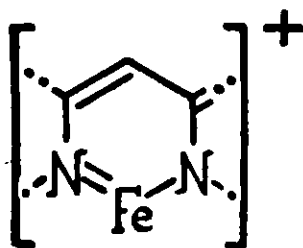
LII



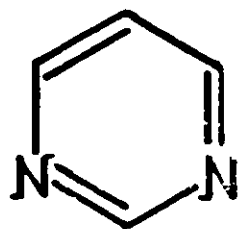
LIII



LIV



LV



LVI

anthracène, ce qui entraîne la possibilité de la réaction inverse, la réémission d'oxygène libre.

On réalise ainsi très simplement, avec le groupement actif de l'hémoglobine, un schéma de fonction respiratoire, en rattachant le phénomène à l'oxygénabilité rétrogressible de la structure méso-anthracénique, à cette seule différence près que la lumière n'a pas à intervenir et se trouve suppléée par le fer comme agent catalytique.

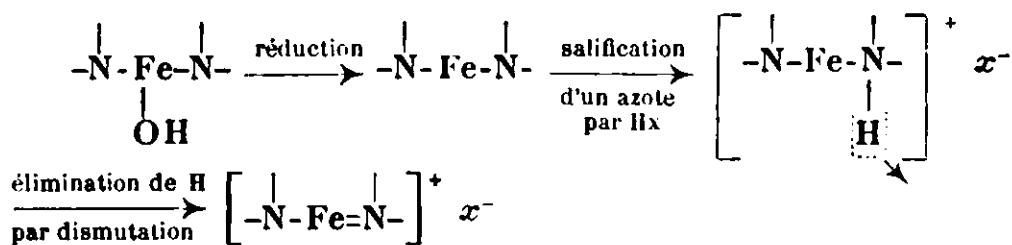
La question se pose alors de savoir si tel est le fonctionnement naturel du pigment sanguin. Avant de l'affirmer, plusieurs difficultés seraient à surmonter.

La principale vient de la réputation qu'a l'atome de fer d'être à l'état divalent dans l'hémoglobine, alors que notre schéma paraît lui imposer la trivalence. Il y a deux manières de tourner la difficulté.

On pourrait, tout d'abord, supposer que, contrairement à l'opinion commune, le fer est à l'état trivalent dans l'hémoglobine, quitte à expliquer la nécessité bien connue d'une réaction réductrice pour passer de la méthémoglobine à l'hémoglobine. Il suffirait pour cela de considérer que la méthémoglobine, correspond à la forme non oxygénable, LI, de la structure. On conçoit que le passage à la forme oxygénable, LII, puisse ne pas être spontané; et il doit en être ainsi surtout dans les cas où le reste négatif x est uni au fer par covalence, ce qui a lieu vraisemblablement quand x est l'oxhydryle, $>Fe-OH$, c'est-à-dire justement dans le cas de la méthémoglobine.

De toute façon, pour créer la double liaison entre atomes d'azote et de fer, il est probablement plus facile de passer par l'état divalent de ce dernier : on élimine ainsi l'oxhydryle et par là on supprime, avec l'obstacle lui-même, la gêne qu'il occasionne à l'établissement de la double liaison fer-azote.

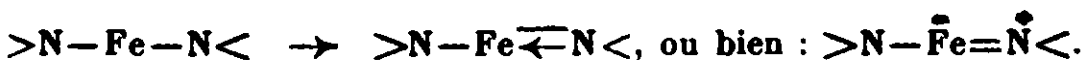
Le retour à l'état trivalent se ferait, dans un deuxième temps, par une réaction de dismutation aux dépens de la partie protidique du pigment. L'ensemble du processus serait conforme au schéma simplifié suivant :



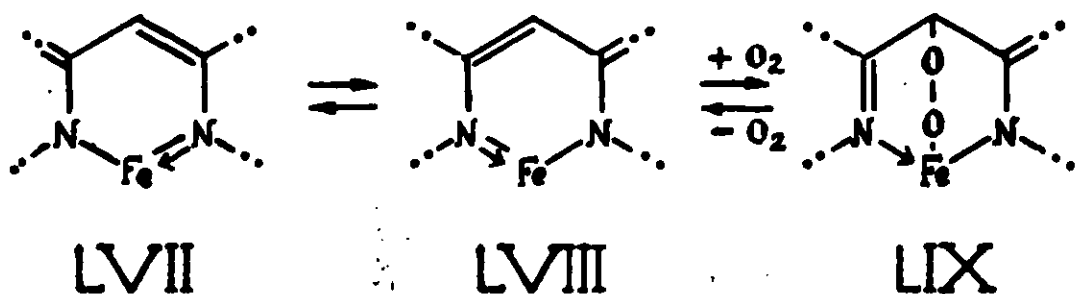
On conçoit, réciproquement, que les réactifs les plus variés, oxydants ou non, produisent facilement le retour inverse, comme on le constate dans la pratique.

L'hypothèse de la trivalence du fer dans l'hémoglobine n'a donc pas de raison décisive d'être écartée a priori; sans doute même trouverait-elle quelque appui dans diverses considérations, spectres entre autres, qu'il serait prématuré de discuter en ce moment (cf. H. Fischer 57, Manchot 58, etc.). En tout cas, elle n'est sûrement pas plus épineuse que l'hypothèse actuelle de la divalence étendue à l'oxyhémoglobine, où le fer est considéré comme étant resté à son minimum d'oxydation, bien qu'il se soit adjoint une molécule d'oxygène !

Mais il existe une autre solution plus simple et sans doute préférable. Elle consiste à admettre que, dans son état ferreux, le fer échange une liaison de coordinence avec un azote voisin, en lui empruntant le doublet d'électrons à mettre en commun :



Le sel interne (ion hermaphrodite), résultant, serait alors à considérer comme un véritable dérivé ferreux. On supprime ainsi la difficulté soulevée par la formule LII, sans modifier dans leurs caractères essentiels et leurs relations mutuelles les structures intéressées à l'oxygénabilité réversible : par suite, le raisonnement proposé pour rendre compte de cette propriété s'applique sans changement aux formules correspondantes, savoir : LVII, LVIII et LIX. Quant au rôle de la globine, il se bornerait à provoquer et à maintenir la structure coordonnée.



Ainsi, la nouvelle théorie de l'oxygénation réversible de l'hémoglobine n'est pas attachée à une conception plutôt qu'à une autre sur l'état d'oxydation du fer : elle ne requiert, pour cet atome, que son enchaînement dans un hexagone où un système, en état de résonance, lui permet de fonctionner de manière analogue à l'un des mésocarbones d'une structure anthracénique.

Il n'y a donc pas à attendre les données d'un choix définitif entre les diverses formules discutées ci-dessus pour souligner que la théorie ainsi résumée est la première à décrire explicitement un mécanisme chimique, rationnel, de la fonction respiratoire de l'hémoglobine. Mais elle apporte aussi une explication plausible de plusieurs des difficultés actuelles concernant le phénomène.

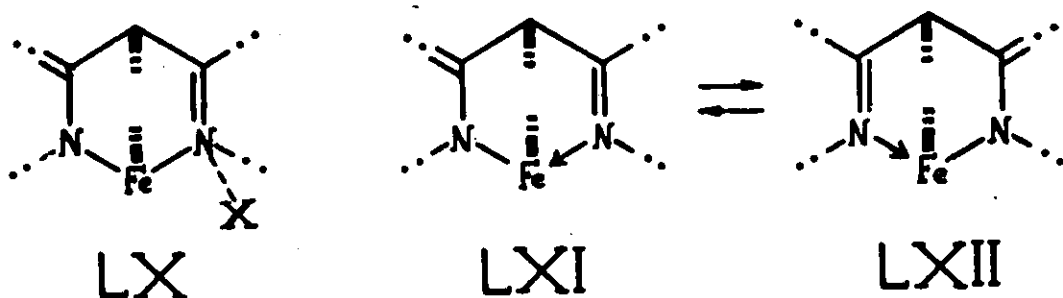
On comprend, par exemple, pourquoi l'oxygénabilité réversible n'appartient ni aux hèmes (ferrohèmes), ni aux hémines (ferrihèmes, cf. 59), bien que, d'après les idées anciennes, le groupement oxygénable de l'hémoglobine doive être forcément, ou bien celui des premiers, ou bien celui des seconds : les uns comme les autres sont inaptes à remplir la fonction, parce qu'ils se trouvent sous une forme non oxygénable, LI, par exemple.

On comprend de même le rôle essentiel d'un protide approprié pour créer la structure oxygénable et, sans doute aussi, pour la protéger une fois réalisée. On s'explique alors que la combinaison d'une hémiue avec un protide quelconque, pris au hasard, ne fournisse pas de véritable méthémoglobine, apte à être transformée en un pigment oxygénable : il faut, à cet objet, un protide, comme la globine native, doué de propriétés chimiques tout à fait spéciales et très sensibles, puisque la globine dénaturée ne les possède plus.

Enfin comment omettre certaines coïncidences probantes qui ressortent de l'étude récente du magnétisme de l'hémoglobine et de ses dérivés par Pauling et Coryell (59)?

Tout d'abord l'hémoglobine, sous sa forme dite « réduite » possède un fort paramagnétisme, dont le moment atteint une valeur peu éloignée de celle qui correspondrait aux spins non compensés de deux électrons, soit un diradical, par hème *.

Le fait est d'autant plus frappant que les complexes porphyriniques les plus voisins de l'hémoglobine, les hémochromogènes, sont dépourvus de susceptibilité paramagnétique. Ne serait-ce pas le signe que le diradical, envisagé plus haut comme intermédiaire hypothétique de l'oxygénation rétrogressible, aurait une existence réelle dans l'hémoglobine, dont il serait même la forme normale, alors qu'il ne semble pas avoir d'existence séparée chez un anthracène ? Rien d'in vraisemblable à l'idée que la substitution d'un carbone par un métal comme le fer ait pour résultat de rendre plus stable l'état diradical des structures de type « méso ». Apparemment irréalisable dans un édifice purement carboné, le désaccouplement durable de deux électrons serait possible, au contraire, sous certaines conditions, dans un édifice mixte contenant du fer, les conditions favorisantes supplémentaires étant apportées ici par la globine. La formule du groupement actif de l'hémoglobine prendrait alors l'une des formes diradicales LX, ou bien LXI, suivant que l'on aurait adopté l'une ou l'autre des conceptions aboutissant aux constitutions LII ou LVII. Dans les deux cas, le diradical recevrait un appoint de stabilité de l'effet de résonance entre structures d'énergies sensiblement identiques, comme le montrent, par exemple, les formules LXI et LXII.



Si l'hémoglobine est normalement à l'état diradical, une importante conséquence en découle immédiatement : contrairement à ce qui était nécessaire avec les structures purement carbonées, la lumière n'a plus à intervenir dans l'oxygénation du pigment sanguin pour former l'oxyde dissociable. Au même titre que les radicaux libres ordinaires, l'hémoglobine doit absorber l'oxygène libre à l'obscurité, alors que la structure mésoanthracénique, dépourvue de moment magnétique permanent, donc privée de forme radicale, doit y suppléer par une action préparatoire de nature inconnue, que seule jusqu'ici la lumière a été capable d'accomplir. Ainsi se justifie l'opinion que les mécanismes de l'oxygénation rétrogressible des deux sortes de corps doivent être considérés comme étroitement apparentés, malgré une différence aussi marquée dans les

(*) Cette interprétation de leurs mesures n'est pas celle à laquelle les auteurs ont donné la préférence.

conditions expérimentales de formation de leurs oxydes dissociables : obscurité pour l'oxyhémoglobine et lumière pour les photo-oxyanthracènes.

Une autre déduction s'impose non moins naturellement. Le magnétisme de l'hémoglobine, s'il est dû à une forme diradicale doit disparaître quand les valences libres sont saturées par addition, l'addition d'oxygène entre autres, LIX. Comme, par ailleurs, il a été montré (52) que l'oxygène combiné ne conservait pas son magnétisme, même dans les oxydes dissociables, il s'ensuit que l'hémoglobine et la molécule d'oxygène doivent perdre simultanément leur magnétisme en s'unissant pour former l'oxyhémoglobine, aussi frêles que puissent paraître leurs liens. Or, Panling et Coryell (59) ont justement souligné, non sans surprise, que l'oxyhémoglobine n'avait plus de paramagnétisme.

Ces coïncidences ne suffisent certes pas à authentifier la théorie, mais elles lui confèrent assez de crédit pour lui valoir d'inspirer le programme de prochaines expériences.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (4) 1933, 53, 837.
- (2) Ch. DUFRAISSE, 5^e Conseil Solvay. Rapports et Discussions. Gauthier-Villars, édit., Paris 1935, p. 205 et 240.
- (3) E. BAUR, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 402.
- (4) H. WIELAND, *Ber.*, 1911 44, 2550.
- (5) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (6) Ch. DUFRAISSE et J. LE BRAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 349.
- (7) A. WILLEMART, *C. R.*, 1935, 201, 1201.
- (8) A. WILLEMART, *C. R.*, 1936, 202, 140.
- (9) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 510.
- (10) L. VELLUZ, mémoire en voie d'impression.
- (11) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1847.
- (12) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1857.
- (13) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1873.
- (14) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1880.
- (15) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1894.
- (16) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1905.
- (17) J. C. ECK et C. S. MARVEL, *Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1898.
- (18) C. F. H. ALLEN et L. GILMAN, *Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 937.
- (19) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *C. R.*, 1937, 205, 740.
- (20) M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2040.
- (21) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 611.
- (22) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, 204, 127.
- (23) N. D. SCOTT, J. F. WALKER et V. L. HANSLEY, *Am. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2442.
- (24) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 357.
- (25) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 556.
- (26) A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1447.
- (27) Ch. DUFRAISSE, M. et M^{me} VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1260.
- (28) L. PAULING, *Organic Chemistry*, Gilman 1938, p. 1850.
- (29) L. PAULING et L. O. BROCKWAY, *Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1223.
- (30) Ch. DUFRAISSE, M. et M^{me} L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 1078.
- (31) W. SCHLENK et T. WEICKEL, *Ber.*, 1911, 44, 1182.

- (32) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *C. R.*, 1935, 201, 428.
(33) C. E. LINEBARGER, *Am. Chem., Soc.*, 1892, 14, 597.
(34) C. K. INGOLD et P. G. MARSHALL, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 3089.
(35) W. SCHLENK et E. BERGMANN, *An.*, 1928, 463, 179.
(36) E. CLAR, nombreuses publications, voir en particulier, *Ber.*, 1931, 64, 1676.
(37) H. WIELAND, *Ber.*, 1920, 53, 1318; 1922, 55, 1806.
(38) INGOLD, *Chem. Rev.* 1934, 14, 225.
(39) B. EISTERT, *Ber.*, 1936, 69, 2393.
(40) E. MÜLLER et I. MÜLLER-RODLOFF, *An.*, 1935, 517, 134.
(41) E. MÜLLER et I. MÜLLER-RODLOFF, *Ber.*, 1935, 68, 1276.
(42) N. W. TAYLOR et G. N. LEWIS, *Proc. Acad. Sci. U. S. A.* 1925, 11, 456.
(43) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1938, 5, 1628.
(44) A. BURAWOY, *Z. phys. Chem.*, 1933, 164 A, 1.
(45) H. GAFRON, *Biochem. Z.*, 1933, 264, 251.
(46) E. J. BOWEN et F. STEADMAN, *Chem. Soc.*, 1934, p. 1098.
(47) W. KOBLITZ et H. J. SCHUMACHER, *Z. phys. Chem.*, 1937, 35 B, 11.
(48) Ch. DUFRAISSE et M. GÉRARD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 2052.
(49) E. CLAR, *Ber.*, 1932, 65, 503.
(50) A. WILLEMART, *C. R.*, 1937, 205, 993.
(51) Ch. DUFRAISSE et L. ENDERLIN, *C. R.*, 1930, 191, 1321.
(52) L. ENDERLIN, *Ann. Chim. Phys.* (11), 1938, 40, 5.
(53) Ch. DUFRAISSE et J. HOUPILLART, *Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 626.
(54) W. R. ORNDORFF et F. K. CAMEHON, *Am. Chem. J.*, 1895, 17, 658.
(55) K. LEHMSTEDT et H. KLEE, *Ber.*, 1936, 69, 1514.
(56) J. PINNOW, *Ber.*, 1901, 34, 2528.
(57) H. FISCHER et K. SCHNELLER, *Z. Physiol. Chem.*, 1923, 128, 230.
(58) W. MANCHOT, *Z. Physiol. Chem.*, 1910, 70, 230.
(59) L. PAULING et Ch. D. CORYELL, *Proc. N. A. S.*, 1936, 22, 210.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M^{lles} COURTET et FERROUD, MM. HASKELEBERG, BAISSÉ, CASTAGNOU, HAHN, LE BOURGEOIS, BATIQUE, CLAUDET, COTTEROT, DEROIDE, DEVIN, DUVAL, GOEPFERT, GOUDRT, GUÉRIN, KARCHER, MÉTRAL, MINGAT, MOREL, RAMAT, ROUZE, THOMAS, VELITCHKOVITCH, MENTZER, LÉVY R., FOUG (Che Tchuen) et la Société des RÉSINES ET VERNIS ARTIFICIELS.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. LOMBARD (René), Préparateur à l'Ecole Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5^e), présenté par MM. DUPONT et VAVON.

M. DE PELET (Joseph), 1, rue des Ecoles, Paris (5^e), présenté par MM. DUPONT et VAVON.

M. PIETTE (Maurice), Pharmacien, 102, avenue Foy, Amiens (Somme), présenté par MM. FABER et DELABY.

M^{lle} THIEULIN (Anne-Marie), Licenciée ès sciences, Ingénieur-Chimiste, Assistante de Chimie, 20, rue de Bretagne, Caen (Calvados), présentée par MM. CHAUVENET et VALENSI.

La Société a reçu les thèses suivantes :

Dérivés de l'acide diméthyl-2.4 phényl-acétique, par M. J. FRANÇOIS. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris 1938.

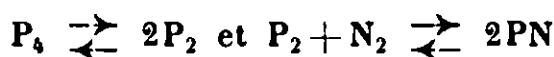
Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique des ionones α et β , par J. KANDEL, Ingénieur-Chimiste I.C.N. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris 1938.

M. MOURRU, en son nom et celui de M. J. WÉTROFF, expose la *synthèse du radical phosphonitrile et sa polymérisation en paranitrure de phosphore (PN)_n*.

Les recherches sur les composés phospho-azotés du phosphore ont amené les auteurs à concevoir l'existence d'un radical phosphonitrile PN doué d'une grande stabilité chimique. Le groupement PN, motif d'assemblage du paranitrure de phosphore (PN)_n, appartient à la série des analogues du radical cyanogène CN et en

possède les propriétés caractéristiques. Ainsi il est capable de s'unir directement avec le chlore en donnant naissance aux chlorures de phosphonitrile $(\text{PNCl}_2)_n$, termes correspondants des chlorures de cyanogène et de cyanuryle $(\text{CNCl})_n$.

La synthèse par voie thermique du radical PN s'effectue par superposition des deux réactions équilibrées :



Les molécules monomères PN apparues subissent au contact des parois froides de l'appareil la réaction exothermique de polymérisation :



qui se manifeste par la formation du paranitrure de phosphore, terme final de la réaction.

M. HACKSPILL communique sur l'Action de l'eau sur le magnésium.

Lorsqu'on soumet du magnésium (même très pur, à 99,994 0/0) à l'action de la vapeur d'eau, il y a, à froid, formation lente d'hydrate de magnésie et dégagement d'hydrogène. La vitesse de la réaction augmente avec la concentration de la vapeur, c'est-à-dire avec sa pression. La présence de traces de mercure, augmente également cette vitesse.

Pour une pression constante de la vapeur, la vitesse, mesurée par le dégagement d'hydrogène, diminue rapidement lorsque la température augmente et elle s'annule vers 45°. Si l'on continue à chauffer le métal, il continue à ne pas réagir jusqu'à 180°, température pour laquelle on constate de nouveau un dégagement gazeux.

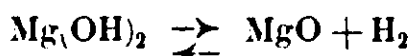
Entre ces deux limites : 45° et 180° de la vapeur peut traverser une colonne de tournure de magnésium sans subir la moindre décomposition. Au-dessus de 180°, on observe de nouveau un dégagement d'hydrogène d'abord très lent, mais dont la vitesse augmente avec la température.

Les faits qui viennent d'être mentionnés s'interprètent de la manière suivante :

A basse température la réaction qui prend naissance est celle-ci :



il se forme de l'hydrate cristallisé ou brucite (caractérisée par son spectre de rayons X). Ce composé se dissocie très facilement :



A partir de 45° la dissociation est totale dans les conditions de

l'expérience c'est-à-dire, sous faible pression de vapeur et, la brucite ne peut pins se former.

Lorsque le dégagement d'hydrogène reprend, à 180°, ce n'est pas la première réaction qui se reproduit ; il y a cette fois encore réduction de l'eau, mais avec formation de magnésie anhydre :



M. Ch. MARSCHALK demande l'ouverture du pli cacheté n° 675 déposé le 12 août 1935 et fait une communication sur la *Synthèse de la méthyl-1 oxy-2 anthraquinone authentique*.

Synthèse de la méthyl-1 oxy-2 anthraquinone authentique,
par Charles MARSCHALK.

Dans un pli cacheté (n° 675 déposé le 13 avril 1935) l'auteur a décrit la préparation de la méthyl-1 oxy-2 anthraquinone par l'application à la β -oxy-anthraquinone d'une méthode générale de synthèse publiée antérieurement (Marschalk, Kœnig, Ouroussoff, *Bull.* 1936, **3**, 1545; la substance y est brièvement mentionnée).

Il en a prouvé la constitution et a démontré que, contrairement aux renseignements de la littérature, cette substance n'avait jusqu'alors pas été obtenue. Dans une publication récente H. Waldmann et P. Sellner. (*Journ. Prakt. Chem.*, 1938, **150**, 145-152), décrivent une méthode de synthèse directe pour les oxy-méthyl-anthraquinones homonucléaires par condensation des crésols avec l'anhydride phthalique en présence de chlorure d'aluminium et de sodium. Du mélange d'isomères ainsi formé à partir de l'*o*-crésol, ces auteurs ont entre autres isolé en petite quantité (7 0/0 de la théorie) un produit qu'ils considèrent comme la méthyl-1 oxy-2 anthraquinone et dont les propriétés semblent concorder avec celles de la substance du pli cacheté sus-mentionné à l'exception toutefois du P. F. de son produit de méthylation, la méthyl-1 méthoxy-2 anthraquinone : 166° (W. et S.) contre 214-215° (M.).

Une comparaison directe des produits préparés selon les deux procédés, effectuée par l'auteur, a permis d'établir leur identité parfaite.

La méthyl-1 méthoxy-2 anthraquinone pure obtenue par les deux méthodes fond à 217-218°. On demande l'ouverture et la publication du pli cacheté n° 675 avec une note additive.

SÉANCE DU VENDREDI 13 JANVIER 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Elections au Conseil d'administration (1939-1942).

Sont élus :

Vice-Présidents : MM. R. BRRR et G. VAVON.
Secrétaire général : M. R. DELABY.
Secrétaire : M. R. CHARONNAT.

Membres du Conseil : MM. J. de LAIRE.
(résidants) F. LAVASTE.
H. MOUREU.
M. POLONOWSKI.
C. PRÉVOST.

Membres du Conseil : MM. M. BATTEGAY.
(non résidants) A. LABAT.
C. COURTOT.
G. MIGNONAC.
M. MOUSSERON.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lle} THIEULIN, MM. LOMBARD, DE PELET, PIETTE.

Sont présentés pour être nommés Membres :

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE FILLES à Sèvres (Seine-et-Oise), présentée par M^{lle} SCHUTTENBACH et M. G. DUPONT.

M. BIRSTEIN (Gustavus), Docteur-ingénieur, Mokotovska, 41, Varsovie (Pologne), présenté par MM. DELÉPINE et TCHITCHIBARINE.

M. CARDINI (Carlos), Professeur de Chimie biologique à l'Université Nationale de Tucuman, Las Heras 666, Tucuman (Argentine), présenté par MM. ZAPPI et NOVELLI.

M. MATHIEU (Adolphe), 115, rue des Poissonniers, Saint-Denis (Seine) et M. POINÇON (Georges), 7, rue des Pierrettes, Châtillon-sur-

Bagneux, Ingénieurs-chimistes à la Société des Matières colorantes et Produits chimiques de Saint-Denis, présentés par MM. THESMAR et JOLIBOIS.

M. RAMAT (Auguste), Licencié ès sciences, Ingénieur-chimiste à la Société des Usines du Rhône, 14, rue Pizay, Lyon (Rhône), présenté par MM. DELAËY et CHARONNAT.

M. ROUGEOT (Louis-Auguste), Professeur agrégé des Sciences physiques au Lycée du Parc, 101, rue des Charmettes, Lyon (Rhône), présenté par MM. LEMARCHANDS et MEUNIER.

M. BERTHIER (Marcel), ancien élève de l'Ecole normale supérieure, Agrégé de l'Université, 3, rue Lagarde, Paris (5^e), présenté par MM. G. DUPONT et DULOU.

Deux plis cachetés (n^{os} 770 et 771) ont été déposés le 10 janvier par MM. BARANGER et LOURY.

La Société a appris avec un vif regret la mort de deux de nos collègues étrangers : celle du Professeur DELACRE, émérite de l'Université de Gand, membre de l'Académie royale de Belgique, qui a publié une partie de ses travaux dans notre *Bulletin* ; celle du Professeur J. von BRAUN de l'Université de Francfort, dont on n'a pas oublié la magnifique conférence sur les constituants du pétrole, faite devant la Société en 1936. Le secrétaire général a exprimé les condoléances de la Société aux familles de nos éminents collègues.

M. le Président fait part de la disparition de M. Marcel GUEREET, Professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie et il donne lecture de la notice suivante, rédigée par notre collègue R. FABRE, élève et successeur du regretté défunt :

Marcel GUEREET, Professeur honoraire à la Faculté de Pharmacie de Paris, Pharmacien honoraire des Hôpitaux de Paris, membre de la Société Chimique de France depuis 1891, est décédé le 20 décembre 1938, unanimement regretté de ses élèves et de ses amis.

Marcel GUEREET, né le 5 juillet 1861, eut une brillante carrière scientifique. Interne des Hôpitaux de Paris en 1884, il obtenait, en 1887, la médaille d'or des Hôpitaux ; la même année il était reçu licencié ès sciences et, peu de temps après, pharmacien. Nommé pharmacien des Hôpitaux en 1889, docteur ès sciences en 1891, il remplit les fonctions de préparateur aux travaux pratiques de chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie, puis au cours de chimie générale du Pr Jungfleisch au Conservatoire des Arts et Métiers. Nommé chef de travaux pratiques de chimie à l'Ecole Supérieure de Pharmacie en 1899, il fut reçu agrégé en 1904 ; chargé du cours de minéralogie et d'hydrologie en 1911, il était nommé, en 1918, professeur de toxicologie ; il devait occuper cette Chaire jusqu'au jour de sa retraite.

Marcel GUEREET laisse une œuvre scientifique importante, qui légitimait l'estime qu'avaient de lui tous ses collègues. Expérimen-

tateur minutieux, manipulateur d'une habileté remarquable, chimiste doué d'un grand bon sens et d'un esprit d'observation fort avisé, il a réussi à élucider des questions fort délicates et à mettre au point des méthodes de préparation et de synthèse qui lui ont valu une juste notoriété.

La plupart de ses travaux sont du domaine de la chimie organique. Les recherches sur les dérivés du camphre qui l'ont conduit à sa thèse de doctorat ès sciences, sont basées sur l'application de la réaction de Delalande ; en chauffant à 280-290°, en autoclave, pendant 24 heures, du camphre avec deux fois son poids de potasse caustique, Marcel GUERBET obtint, avec un excellent rendement, l'acide campholique que Delalande n'obtenait qu'en très faibles proportions par l'action de la vapeur de camphre sur la chaux potassée à 300°. Du produit de la réaction, à côté de l'acide campholique, il isola de petites quantités d'acide iso-campholique, et il étudia les propriétés si différentes de ces deux acides, dont le premier, acide faible déplacé de ses sels par l'anhydride carbonique, se différencie du second qui est un acide fort. Ces divergences s'expliquent maintenant fort bien depuis que la formule du camphre est élucidée et que l'on sait que le carboxyle de l'acide campholique est lié à un carbone tertiaire, tandis que la liaison se fait sur un carbone primaire dans le cas de l'acide iso-campholique.

La condensation, grâce au sodium, du camphre avec lui-même ou avec le bornéol, l'ont conduit en perfectionnant la technique de Montgolfier, au bornylène-camphre, puis au bornyl-camphre. En opérant, avec le camphre, à une température inférieure à 180°, en présence de méthylate de sodium, il y a formation de dicamphre pur qui n'est souillé de bornylèncamphre qu'à une température supérieure. Le méthylate de sodium, judicieusement employé, a été pour Marcel GUERBET, un excellent réactif de condensation qu'il a beaucoup utilisé ou conseillé à ses collaborateurs. Il a étendu l'application des condensations de ce genre au cas des alcools et cette généralisation lui a permis d'établir une excellente méthode de synthèse des alcools monoatomiques. Cette méthode repose essentiellement sur la réaction qui s'effectue entre les alcools et les alcoolates de sodium ou de baryum lorsque leur mélange est chauffé, en tube scellé, entre 200 et 250° ; il se forme, avec élimination d'une molécule de soude ou de baryte, un alcool plus condensé : alcool di- et tri-amylique, par exemple dans le cas de l'alcool amylique. Cette réaction s'applique aussi bien aux alcools secondaires qu'aux alcools primaires ; dans ce cas, l'enchaînement des deux molécules d'alcool se fait toujours par l'un des groupements carbonés voisins du groupement fonctionnel, et, de préférence, par le plus hydrogéné des deux. Qu'il s'agisse d'alcools primaires ou secondaires, la condensation entre alcools différents se fait toujours aux dépens du groupement fonctionnel de l'alcool le plus riche en carbone, et, dans tous les cas, le rendement est d'autant meilleur que l'on s'adresse à des alcools plus élevés dans la série.

Les observations de Marcel GUERBET ont porté sur de nombreux exemples étudiés dans la série acyclique, et ces réactions lui ont permis de condenser ces alcools avec l'alcool benzylique et avec le

cyclohexanol. Ces réactions ne sont, d'ailleurs, pas aussi simples que l'indique l'équation théorique. En effet, l'hydroxyde alcalin se formant lors de la condensation des deux molécules d'alcool, en présence de sodium, agit en oxydant une partie de l'alcool primitif, surtout dans les termes élevés de la série, et, par la réaction bien connue de Dumas et Stas, conduit à l'acide correspondant avec dégagement d'hydrogène. En employant un excès d'hydroxyde alcalin, en l'espèce la potasse, il est dès lors possible d'espérer orienter la transformation surtout dans le sens de ces oxydations. Dans ce but, l'alcool est chauffé à 230° pendant 16 heures, en tube scellé, avec un excès de potasse caustique parfaitement déshydratée par fusion. Marcel GUERBET a, ainsi, observé les faits suivants, faisant apparaître une différence très nette selon que l'alcool essayé est primaire, secondaire ou tertiaire. Les alcools primaires se transforment intégralement suivant l'équation de Dumas et Stas, tout au moins pour les termes élevés dans la série; avec les alcools secondaires, on observe presque uniquement la réaction de condensation, avec production d'alcools suivant les règles précédentes, et la formation d'acide ainsi que le dégagement corrélatif d'hydrogène sont fort minimes. Enfin les alcools tertiaires restent inaltérés; on ne peut isoler ni produits de condensation, ni produits d'oxydation. Cette réaction conduit donc à un procédé très intéressant de diagnose des alcools saturés de la série grasse.

La formation d'alcoolate de sodium se fait avec libération d'hydrogène pouvant être utilisé comme réactif de réduction dans bien des cas. C'est ainsi, en particulier, que Marcel GUERBET l'a employé à réduire les amides en amines, opération qui se fait avec un excellent rendement en ajoutant du sodium à une solution dans l'alcool amylique de l'amide considéré, et en portant à l'ébullition.

La préparation et l'étude des lactates de mercure, médicaments très utilisés en thérapeutique vers 1900, ont conduit M. GUERBET à une nouvelle méthode de transformation des acides-alcools α en aldéhydes. En effet, le lactate mercurique, en solution aqueuse, se décompose dès la température ordinaire, mais mieux à l'ébullition, en lactate mercurieux, aldéhyde acétique et anhydride carbonique. Or, cette réaction est très générale, et s'applique, en particulier, à l'acide gluconique qui fournit de la sorte l'arabinose-*d*, ce qui constitue une nouvelle méthode de dégradation des aldoses.

Marcel GUERBET a étudié l'essence de santal des Indes orientales, et a élucidé la composition de ce produit fort complexe, dans lequel il a isolé et caractérisé deux carbures isomères : les santalènes α et β , un aldéhyde, le santalal, ainsi que les acides santalique et térésantalique. La partie principale de cette essence est constituée par deux alcools isomères : les santalols α et β , qui sont — l'ait assez rare dans la série terpénique — des alcools primaires dont le groupement fonctionnel ne fait donc pas partie du noyau.

On ne saurait passer sous silence une méthode simple de préparation des acides dialcoylarsiniques dissymétriques, méthode que Marcel GUERBET a publiée en 1926, et qui est basée sur l'action, en présence de potasse alcoolique, de l'oxyde de méthylarsine sur les

chlorures d'alcoyle. Cette réaction permet l'étude facile d'une série importante de composés organo-métalliques, remarquables par leur toxicité.

Marcel GUERBET a étudié également deux méthodes analytiques utilisées en toxicologie. En 1920, il a indiqué une réaction applicable aux alcaloïdes, tels que l'atropine ou la cocaïne, contenant dans leur molécule un radical benzoïque, ou pouvant fournir celui-ci par oxydation. Cette réaction, basée sur la transformation de l'acide benzoïque en azoïque coloré, est précieuse pour le toxicologue, qui possède peu de méthodes sensibles de recherche de ces alcaloïdes.

Un peu plus tard, l'étude de la crocine du safran lui a permis de mettre au point une technique de caractérisation de cette drogue, susceptible d'être employée pour la recherche du laudanum dans les expertises toxicologiques. La crocine est transformée en crocétine par hydrolyse, puis celle-ci est isolée et caractérisée par la coloration bleue qu'elle fournit au contact de l'acide sulfurique.

Ces travaux ont attiré l'attention de l'Académie des Sciences qui a attribué, à Marcel GUERBET, une partie du Prix Jecker, en 1909.

Marcel GUERBET fournit une collaboration très active au Dictionnaire de Wurtz, et il a publié, dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*, de nombreuses revues sur des questions d'actualité chimique.

Dans son laboratoire de la Faculté de Pharmacie, il a accueilli de nombreux élèves auxquels il confiait des sujets de thèses de chimie organique ou de toxicologie, en application de ces propres recherches.

Travailleur infatigable, bien que desservi par une santé délicate, Marcel GUERBET a donné le plus bel exemple de labeur et de dévouement. Sa grande simplicité, qui lui faisait fuir les honneurs — ne fut-il pas nommé Chevalier dans l'Ordre de la Légion d'Honneur qu'en 1922 ? — fut le règle même de son existence.

Depuis quelque temps, en raison de sa santé de plus en plus délicate, il s'enferma dans une retraite volontaire qu'il ne quittait pas. Ses collègues et ses amis ne le voyaient que rarement ; mais son esprit toujours vif et curieux trouvait de grandes satisfactions à la lecture des périodiques scientifiques et des travaux de ses élèves. Très éprouvé par la mort de son fils aîné à la fin de la guerre, il trouvait de grandes joies à vivre au milieu de ses nombreux petits-enfants qui ensoleillaient ses dernières années.

Ses obsèques, suivant sa volonté, furent simples, mais de nombreux élèves et amis avaient tenu à l'accompagner à sa dernière demeure, en cette froide matinée du 24 décembre. La Société Chimique de France, en saluant la mémoire de ce savant éminent, adresse ses condoléances émues à M^{me} Marcel GUERBET, qui entoura notre Collègue du plus affectueux dévouement ; à son fils André, Pharmacien, ancien Interne des Hôpitaux, Ingénieur des Arts et Manufactures, et à son frère Maurice, Professeur à l'École de Médecine et de Pharmacie de Rouen.

M. GOLDSCHMIDT en son nom et celui de M^{lle} O. DJOURKOVITCH

expose l'analyse chimique par la radioactivité artificielle : dosage du dysprosium dans un mélange de terres rares.

Les transmutations nucléaires permettent à l'heure actuelle de préparer des corps radioactifs artificiels correspondant à toutes les espèces chimiques. Ces radioéléments peuvent servir d'indicateurs, l'identification de ceux-ci par leur période de décroissance et l'évaluation de la quantité obtenue peut permettre de déceler et doser certains éléments.

Le groupe de terre rares où se trouvent les éléments les plus difficiles à doser par les moyens d'analyse habituels contient précisément les deux espèces d'atomes de la classification périodique qui bombardés par un flux de neutrons donnent des radioéléments artificiels avec le meilleur rendement, ce sont l'euporium et le dysprosium. Il en résulte une possibilité de déceler et de doser ces éléments comme l'ont proposé Hevesy et Hilde Levi dès 1936.

La méthode est appliquée au dosage du dysprosium dans les diverses portions d'un fractionnement de terres yttriques. Les produits sous forme d'oxydes sont irradiés dans des conditions bien définies et les activités obtenues sont comparées à celles que donnent des échantillons de teneur connue en dysprosium activés dans les mêmes conditions. Un dispositif est réalisé pour évaluer la correction due à l'absorption par les neutrons des échantillons riches en gadolinium. Dans les conditions réalisées on peut facilement déceler 0,25 0/0 de dysprosium et doser la teneur en dysprosium avec cette précision, toutefois la précision est moins bonne pour les échantillons contenant du gadolinium. La technique qui nécessite peu de matière et la laisse intacte est donc un guide excellent pour suivre un fractionnement.

M. TRUCHET fait une communication intitulée *Etude sur le spectre Raman des acétyléniques*.

M^{lle} GRÉDY a signalé que les acétyléniques se différencient très nettement des éthyléniques par leur spectre Raman. Pour ces derniers en effet, à une double liaison correspond une raie Raman et une seule, située vers $1650-1680\text{ cm}^{-1}$. Pour les acétyléniques au contraire, on trouve : une raie par triple liaison pour les carbures vrais ; deux raies pour les carbures substitués contenant un noyau benzénique, et trois raies pour certains dérivés aliphatiques.

M^{lle} Grédy a montré que ces phénomènes n'étaient pas dus à des impuretés. On doit donc en chercher l'explication soit par des considérations physiques, soit par des considérations chimiques.

Les différences de fréquences entre les raies incriminées étant comprises entre 60 et 70 cm^{-1} (pour les dérivés aliphatiques) les raies supplémentaires ne sont pas des raies de combinaison dont l'intensité serait augmentée par résonance avec la raie acétylénique. Angus, Bailey ont en effet montré qu'il fallait que la différence de fréquence soit inférieure à 30 cm^{-1} pour que la résonance puisse jouer.

Il faut donc chercher une explication chimique.

Etendant l'hypothèse faite l'an dernier, suivant laquelle l'atome

de carbone pourrait exister sous plusieurs formes suivant le genre de combinaison dans lequel il intervient, je propose d'envisager le carbone acétylénique comme ayant deux valences dans le prolongement l'une de l'autre. Les deux électrons qui n'interviennent pas dans ces liaisons ont des propriétés particulières (électrons π des auteurs américains) et tendent à s'accoupler à deux autres électrons de même espèce en donnant deux paires, situées dans deux plans passant par la liaison C-C et perpendiculaires l'un sur l'autre.

L'effet de ces deux couples de seconde espèce est de s'opposer à la libre rotation des atomes des carbones acétyléniques et des carbones voisins : il apparaît donc des isomères dont la théorie classique ne rend pas compte et dont l'origine est analogue à celle des isomères *cis-trans* (restriction à la libre rotation).

L'étude détaillée montre qu'il n'y a qu'un type de molécule pour les carbures vrais ; qu'il y a deux types possibles pour les carbures benzéniques, et trois pour les dérivés aliphatiques : chiffres qui sont en accord avec les faits expérimentaux.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 26 NOVEMBRE 1938.

Présidence de M. QUELET, Vice-Président.

Renouvellement du Bureau.

Le Bureau de la Section est ainsi constitué, pour l'année 1939 :

Président : M. R. QUELET.

Vice-Président : M. J. DUCASSE.

Secrétaire-Trésorier : M. ESPIL.

Hydrogénation par le nickel de Raney de quelques dérivés de l'ortho-nitroanisol ; par MM. QUELET et J. DUCASSE.

L'alcool nitro-3 méthoxy-4 benzylique et ses dérivés ne peuvent être réduits dans de bonnes conditions par les procédés habituels de traitement des dérivés nitrés. Il se forme toujours, soit en milieu acide, soit en milieu alcalin, des proportions importantes de résines noires qui gênent considérablement la purification des amines cherchées.

Cette réduction, par contre, s'effectue très facilement au moyen de l'hydrogène en présence de nickel de Raney.

L'alcool nitro-3 méthoxy-4 benzylique, traité dans ces conditions, est réduit quantitativement dès la température ordinaire, sous la pression normale et donne l'alcool amino-3 méthoxy-4 benzylique ($C_8H_{11}O_2N$) aiguilles blanches (alcool), fondant à $94^{\circ},5$. Il noircit rapidement à

l'air et son chlorhydrate, qui cristallise en aiguilles, se décompose avant de fondre.

Si on part de l'ester acétique de l'alcool nitro-3 méthoxy-4 benzylique, on obtient dans les mêmes conditions l'acétate de l'alcool amino-3 méthoxy-4 benzylique ($C_{10}H_{13}O_3N$), liquide $E_{b_{16}}$: 188° , $d_4^{20} = 1,160$, $n_D^{20} = 1,5520$.

L'aldéhyde nitro-3 méthoxy-4 benzoïque étant très peu soluble dans l'alcool froid ne peut être réduit que très lentement à la température ordinaire et sous la pression normale. En portant la température à 50° , l'absorption d'hydrogène devient rapide et il y a simultanément réduction du groupement NO_2 et hydrogénation de la fonction aldéhyde. On retombe ainsi sur l'alcool amino-3 méthoxy-4 benzylique décrit précédemment.

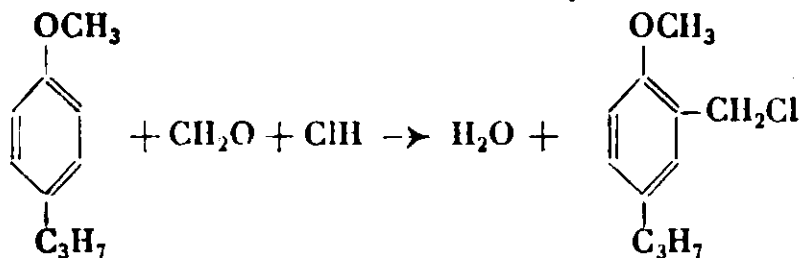
Le dinitro-3.3' diméthoxy-4.4' diphenylméthane, dont la solubilité dans l'alcool est très faible ne peut être réduit dans de bonnes conditions que par l'hydrogène sous pression et à chaud.

En opérant à 110° , sous une pression de 50 kg., on obtient rapidement et avec un rendement quantitatif le diamino-3.3' diméthoxy-4.4' diphenylméthane ($C_{15}H_{18}O_2N_2$) aiguilles blanches (alcool) F. 107° qui avait déjà été signalé (Bad. Anil und Sodaf., D. R. P. n° 140690, 1903).

Chlorométhylation du para-propylanisol synthèse de l'aldéhyde méthoxy-2 propyl-5 benzoïque;
par MM. R. QUELET et J. DUCASSE.

Le para-propylanisol, qui se prépare très facilement en hydrogénant l'anéthol sur le nickel de Raney, a été traité par le formol et l'acide chlorhydrique suivant la technique mise au point dans le cas du para-crésolate de méthyle (R. Quelet, *C. R.*, 1934, **198**, 102; J. Ducasse, thèse sciences, Paris, 1937, p. 7).

La réaction est rapide dès la température de 35° et engendre avec un rendement excellent le méthoxy-2 propyl-5 α -chlorotoiuène :



Ce chlorure, qui se décompose partiellement à la distillation sous pression réduite, a été utilisé à l'état brut pour réaliser la synthèse de l'aldéhyde méthoxy-2 propyl-5 benzoïque. Dans ce but, on a traité par l'hexaméthylène tétramine, suivant le mode opératoire de Sommelet (*C. R.*, 1913, **157**, 852), le produit global résultant de la chlorométhylation du para-propylanisol. L'aldéhyde envisagé ($C_{11}H_{14}O_2$) a été obtenu très facilement sous forme d'un liquide qui présente les constantes suivantes :

$$E_{b_{16}}: 151^\circ, \quad d_4^{18} = 1,045 \quad n_D^{18} = 1,5380$$

Il donne une semi-carbazone fondant au bloc Maquenne à 239°. Oxydé par le permanganate à 5 0/0, il fournit l'acide para-méthoxy-isophtalique F. 275°.

Sur les éthers-oxydes de l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique :
par M. Marcel PATY.

Un certain nombre des éthers-oxydes de l'alcool bromo 5 méthoxy-2 benzylique avaient déjà été préparés par M^{me} R. Chauvenet (1) en chauffant le bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène avec une solution alcoolique de potasse, sauf l'éther méthylique, obtenu par action du méthylate de sodium. Les rendements ne dépassaient pas 70 0/0.

J'ai été amené à préparer moi-même les éthers-oxydes méthylique, éthylique et propylique : j'ai chauffé pendant deux heures au bain-marie le même chlorure avec les alcoolates de sodium correspondants. Dans tous les cas les rendements ont été de l'ordre de 88 à 90 0/0. Les corps présentent des constantes physiques légèrement différentes de celles indiquées par M^{me} R. Chauvenet :

	M ^{me} R. Chauvenet	M. Paty
Ether-oxyde méthylique $C_9H_{11}O_2Br$	Rend ^t 67 0/0; Eb ₁₆ : 147°; $d_0 = 1,455$; $n_D^{16} = 1,556$	Rend ^t 88 0/0; Eb ₁₆ : 142-143° $d_4^{23} = 1,443$; $n_D^{20} = 1,5576$
Ether-oxyde éthylique $C_{10}H_{13}O_2Br$	Rend ^t 70 0/0; Eb ₁₅ : 152°; $d_0 = 1,402$; $n_D^{19} = 1,546$	Rend ^t 88 0/0; Eb ₁₆ : 150-151° $d_4^{23} = 1,370$; $n_D^{20} = 1,5430$
Ether-oxyde propylique $C_{11}H_{15}O_2Br$	Rend ^t 66 0/0; Eb ₁₆ : 158°; $d_0 = 1,331$; $n_D^{18} = 1,536$	Rend ^t 89 0/0; Eb ₁₆ : 158-159° $d_4^{23} = 1,322$; $n_D^{20} = 1,5375$

Ces différences sont dues à ce que sous l'action de la potasse alcoolique, et aussi des alcoolates alcalins, les éthers-oxydes subissent une décomposition que nous reverrons par la suite.

Ces éthers-oxydes sont des corps liquides à la température ordinaire, incolores, et très peu odorants.

Distillés sous la pression ordinaire, ils se décomposent suivant un processus déjà connu (2) en aldéhyde bromo-5 méthoxy-2 benzoïque et carbure correspondant à l'alcool aliphatique.

Hydrogénés par le sodium et l'alcool absolu, ils perdent d'abord leur atome de brome, en donnant l' α -méthoxy α -alcoxy-toluène : il faut un fort excès de sodium pour que la fonction éther-oxyde benzylique soit ensuite coupée à la façon habituelle en ortho-crésolate de méthyle et alcool. Ces réactions sont accompagnées d'une résinification importante.

Hydrogénés en présence de nickel de Raney et de potasse, ainsi que je l'ai déjà signalé (3), ils perdent leur brome sans que la fonction éther-oxyde benzylique soit touchée ; la réaction se fait avec un rendement de 88 0/0.

J'ai pu également préparer l'oxyde de bromo-5 méthoxy-2 benzylique, par déshydratation de l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique dissous dans l'éther ordinaire en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, suivant la réaction indiquée par R. Quelet et J. Allard (4). Cet éther-oxyde, obtenu avec un rendement supé-

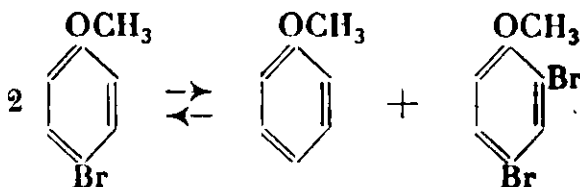
rieur à 90 0/0, est un solide qui cristallise de l'alcool à 95° en aiguilles fines fondant à 109°,5.

BIBLIOGRAPHIE

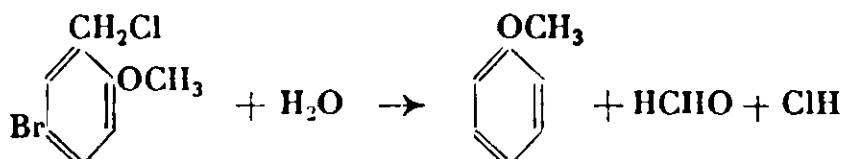
- (1) M^{me} R. CHAUVENET, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1937, 4, 1389.
 (2) R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 1799.
 (3) M. PATY, *Bull. Soc. Chim. France*, section de Bordeaux, séance du 2 juillet 1938.
 (4) R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim. France* (5) 1937, 4, 1468.

Enlèvement de chaînes latérales à quelques dérivés du bromo-5 méthoxy-2 toluène ; par M. Marcel PATY.

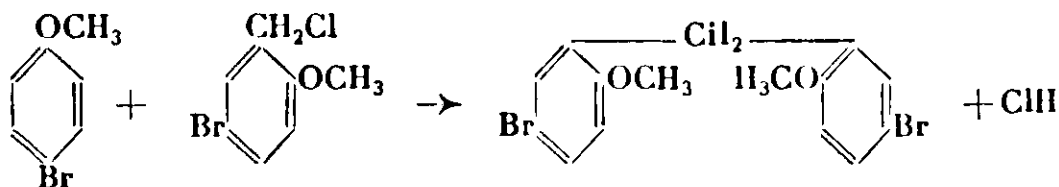
Soit sous l'influence de la chaleur, soit en présence d'acide chlorhydrique ou de potasse hydro-alcoolique, les dérivés du bromo-5 méthoxy-2 toluène subissent une modification de la chaîne latérale qui peut aller jusqu'à l'enlèvement complet de celle-ci : on obtient alors le para-bromo anisol. Celui-ci se trouve, la plupart du temps transformé en dibromo-2.4 anisol, par suite d'une réaction, sans doute équilibrée, entre le para-bromo anisol, le dibromo-2.4 anisol et l'anisol.



1° *Le bromo-5 méthoxy-2 α-chlorotoluène*, sous l'influence de l'eau, donne lieu à la réaction inverse de sa formation :



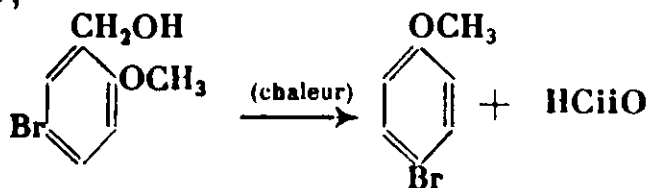
Ce chlorure peut également donner la réaction suivante avec le para-bromo anisol ; celle-ci est prépondérante en milieu anhydre :



Ceci explique pourquoi, dans la préparation du bromo-5 méthoxy-2 α-chlorotoluène, il faut ne pas déshydrater complètement le mélange de para-bromo anisol, de chlorure et de dérivé du diphenyl-méthane que l'on distille ;

2° *L'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzyle*, qui est pratiquement indistillable, même sous pression réduite, subit une pyrolyse très nette qui, à côté d'une résinification importante, donne un dégage-

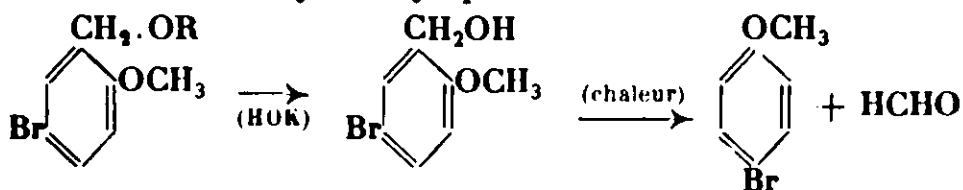
ment de formaldéhyde, du para-bromo anisol et surtout du dibromo-2.4 anisol ;



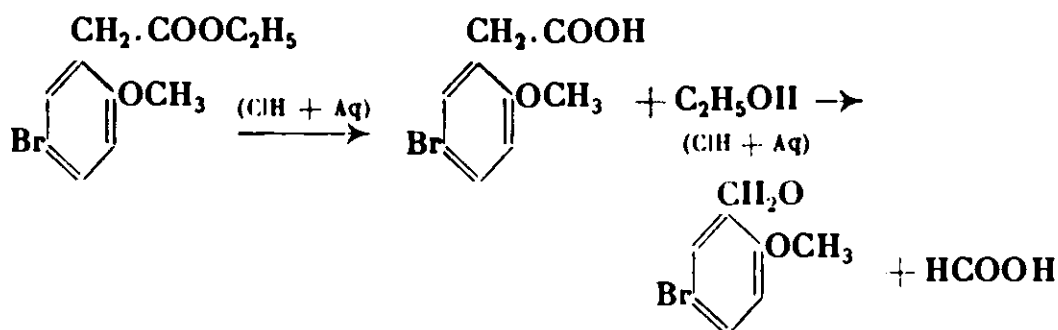
3° Les éthers-oxydes de l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique, comme tous les éthers-oxydes benzyliques s'hydrolysent assez facilement sous l'action de la potasse hydro-alcoolique ; mais, ici, l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique libéré se décompose sous l'action de la chaleur suivant le schéma précédent ; de sorte que cette suite de réactions s'observe :

a) Dans la saponification du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène par la potasse hydro-alcoolique, qui, à côté de l'éther-oxyde éthylique, donne une forte proportion de dibromo-2.4 anisol ;

b) Dans l'action de la potasse alcoolique et de l'éthylate de sodium sur ce même éther-oxyde éthylique :



4° Les esters de l'acide bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique, sous l'influence de traces de solution chlorhydrique, et à chaud, sont hydrolysés en acide : celui-ci, sous la même influence, perdrait de l'acide formique, en donnant l'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique ; enfin ce dernier subit la pyrolyse indiquée précédemment. Ceci nous explique la présence de dibromo-2.4 anisol dans la fraction de tête obtenue à la distillation de ces esters, et la décomposition que ceux-ci subissent même sous 18 mm.



Ces réactions n'avaient pas été signalées pour d'autres éthers-oxydes phénoliques ; elles sont donc propres aux dérivés du bromo-5 méthoxy-2 toluène, et dues à la présence du brome sur le noyau.

Action du sulfocyanogène sur les amines ;
par MM. Georges BRUS et Pierre MESNARD.

Nous avons étudié l'action sur les amines, du sulfocyanogène en solution dans CCl_4 .

1. — Avec la *benzylamine* et la *di-iso-amylamine*, nous avons isolé principalement les sulfocyanates correspondants; $C_6H_5CH_2NH_2$, $SCNH$ et $(C_5H_{11})_2NH$, $SCNH$, fondant respectivement à 85° et à 150° et identiques aux sulfocyanates de ces amines, que nous avons préparés directement par action d'une solution de $SCNH$ dans l'éther.

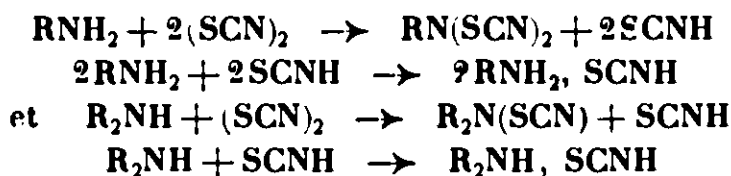
En même temps, il se forme dans chaque cas un précipité formé d'un mélange de sulfocyanogène polymérisé et d'un dérivé très difficilement soluble dans l'eau et les solvants organiques usuels.

Extraits par épuisement à l'éther, ces dérivés ne donnent pas les réactions des sulfocyanates : par contre, celles-ci se manifestent après réduction (ClH et Zn). Ils sont vraisemblablement analogues aux chloramines et, par analogie, nous les appellerons *sulfocyanamines* (ou *rhodanamines*).

Bensylsulfocyanamine $C_6H_5CH_2N(SCN)_2$; F. 104° ; S 0/0 : calc. 28,95 : trouvé : 28,43.

Di-iso-amylsulfocyanamine $(C_5H_{11})_2N(SCN)$; F. 180° ; S 0/0 : calc. 14,88; trouvé : 14,06.

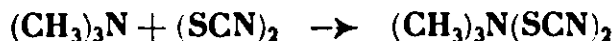
Les réactions peuvent se formuler de la manière suivante :



Le dosage des sulfocyanates confirme les équations ci-dessus.

A partir de la *triméthylamine*, nous avons obtenu un composé très peu soluble, F. 102° , ne donnant les réactions des sulfocyanates qu'après action de l'hydrogène naissant ou de la poudre de zinc et paraissant répondre à la formule $(CH_3)_3N(SCN)_2$; S 0/0 : calc. 36,57; trouvé : 36,39.

Ce dérivé serait donc analogue à la triméthylchloramine ou à la triméthylbromamine et sa formation peut se formuler :



2. — Les *amines aromatiques*, de même que les phénols (G. Brus et P. Mesnard, *Bull. bimens.* 1938, p. 24) donnent avec le sulfocyanogène des dérivés de substitution dans le noyau benzénique : *sulfocycanoamines* ou *rhodanoamines*.

Si $(SCN)_2$ est en excès par rapport à l'amine à côté de la *sulfocycanoamine*, il se forme son sulfocyanate.

Si l'amine est en excès, on obtient la sulfocycanoamine et le sulfocyanate de l'amine.

Comme dans le cas des sulfocyanophénols, les groupements (SCN) des sulfocycanoamines sont remplacés par (OH) par action d'une solution concentrée de HOK . Cette réaction, qui conduit à des aminophénols, permet de déterminer leur constitution. D'après les exemples étudiés $(SCN)_2$ se substitue de préférence en *para* ou en *ortho* par rapport à $-NH_2$.

La *p-sulfocycano-aniline* $C_6H_4.(NH_2)^{(4)}(SCN)^{(4)}$, F. 57° a déjà été préparée par Soderbach (*Ann.*, 1918, 419, 217) qui a déterminé sa

constitution par hydrogénation (ClH et Zn) en *p*-aminothiophénol, qui, à l'air, se transforme en disulfure de 4.4'-diaminobenzène (Hodgson et Dix, *J. Chem. Soc.* t. 105, p. 954 ; Hinsberg, *Ber.* t. 38, p. 1132).

L'*ortho*, la *méta* et la *para*-phénylènediamine nous ont donné chacune : un dérivé disulfocyané, avec un rendement de 50 0/0 de la théorie, à côté du sulfocyanate de ce dérivé.

Disulfocyno-1.2-diamino-4.5-benzène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2^{(4,5)}(\text{SCN})_2^{(1,2)}$.

Petits cristaux polyédriques, bruns, se décomposant avant fusion. S 0/0 : calc. 28,82 ; trouvé : 28,67.

Transformé par HOK aqueuse en un diaminodiphénol dont le dérivé diméthylé, F. 131°, a été identifié avec le diamino-4.5-vératrol.

Sulfocyanate : se décompose avant fusion.

Disulfocyno-1.3-diamino-4.6-benzène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2^{(4,6)}(\text{SCN})_2^{(1,3)}$.

Cristaux jaunes, F. 199° ; S 0/0 : 28,43.

Transformé par HOK aqueuse en diamino-4.6-résorcine : tétra-acétate F. 180°.

Sulfocyanate : F. 110°.

Disulfocyno-1.2-(?)diamino-3.6-benzène $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2^{(3,6)}(\text{SCN})_2^{(1,2)}$.

Cristaux rouges, se décomposant avant fusion. S 0/0 : 28,23.

Par action de HOK aqueuse, nous avons obtenu un diaminodiphénol qui est probablement la diamino-3.6-pyrocatechine.

En effet, ce dérivé est différent de la diamino-2.5-hydroquinone. Par conséquent, il ne peut être que la diamino-3.6-pyrocatechine ou la diamino-2.5-résorcine. N'ayant pas trouvé dans la littérature les constantes de ces dérivés, nous n'avons pu identifier le diaminodiphénol obtenu.

Toutefois, étant donné les analogies que présentent les substitutions de $(\text{SCN})_2$ dans les amines aromatiques et dans les phénols, et le fait que l'action de $(\text{SCN})_2$ sur l'hydroquinone conduit au disulfocyno-1.2-dioxy-3.6-benzène, il est probable que le dérivé obtenu est bien la diamino-3.6-pyrocatechine, provenant du disulfocyno-1.2-diamino-3.6-benzène.

Acide ascorbique et pouvoir réducteur des jus de raisins ;
par M^{lle} L. GATET, MM. L. GENEVOIS et L. ESPIL.

L'analyse du pouvoir réducteur du jus de raisin (1) a révélé l'existence de deux substances principales, réduisant toutes deux le dichlorophénylindophénol en milieu neutre. Ces deux substances sont : l'acide ascorbique, et un autre corps non encore identifié. L'acide ascorbique est dosé de deux façons ; l'acide ascorbique total est précipité par la dinitrophénylhydrazine à 50° en milieu ClH 2N ; l'acide ascorbique réduit est dosé par son action sur le

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 620 ; 1938, 5, 16, 579. et mémoire envoyé le 11 juillet 1938.

bleu de méthylène en excès dans le vide à la lumière du jour en une heure, à p_H 6. La dinitrophénylhydrazine précipite dans le jus de raisin trois hydrazones au moins : une insoluble dans l'alcool, une autre soluble dans l'alcool, mais insoluble dans le carbonate de sodium, et une troisième soluble dans le carbonate de sodium. C'est ce dernier corps seul qui est le dérivé de l'acide ascorbique comme le démontre son point de fusion : 271° . Cette méthode révèle, dans le cépage Sauvignon, provenant de la Station Agronomique de la Grande Ferrade, du 8 au 30 septembre 1938, de 0,2 à 0,3 milliéquivalent d'acide ascorbique par litre de jus ; dans le Chasselas de Port Sainte-Marie, on trouvait en octobre et novembre 0,1 à 0,2 ; dans le raisin Saint-Emilion de Gironde sur Garonne 0,2 milliéquivalent. dans le même raisin en provenance du domaine du Parveau à Cognac, 0,3 à 0,4. Les teneurs en acide ascorbique varient donc de 9 à 36 mg. par litre. Les dosages au bleu de méthylène sur des raisins cueillis en septembre, donnent des chiffres concordants avec la méthode à la dinitrophénylhydrazine. A partir d'octobre, l'acide ascorbique passe rapidement à l'état oxydé, mais subsiste encore plusieurs semaines sous cette forme.

Le deuxième constituant réducteur du jus de raisin présente les caractères suivants :

1° Il réduit le dichlorophénolindophénol, sous sa forme réduite, mais non le bleu de méthylène ;

2° Il est réduit lui-même sous sa forme oxydée par la cystéine aux p_H allant de 3 à 7 ;

3° Son pouvoir réducteur subsiste après action du formol en milieu neutre, ce qui le distingue de la cystéine et du glutathion ;

4° Son pouvoir réducteur subsiste après action de CNK en milieu neutre, ce qui le distingue du fer ferreux.

Ce corps existe sous forme oxydée et sous forme réduite. Sous sa forme réduite il est dosé par différence entre le pouvoir réducteur au dichlorophénol à p_H 7 et le pouvoir réducteur au bleu de méthylène du même p_H . On trouve ainsi dans les raisins Sauvignon de septembre de 0,5 à 1 milliéquivalent de corps réducteur par litre de jus. En octobre les chiffres tendent vers 0. Le corps est dosé sous sa forme à la fois réduite et oxydée, ainsi qu'il suit : réduire d'abord par la cystéine en milieu bicarbonaté 5 minutes, bloquer ensuite par le formol, prendre le pouvoir réducteur au dichlorophénol. On obtient ainsi la somme d'acide ascorbique total plus le réducteur inconnu total. On en soustrait l'acide ascorbique total dosé à la dinitrophénylhydrazine. On trouve en septembre de 0,5 à 1 milliéquivalent, en octobre de 0,2 à 0,6, de ce corps.

A côté de ces deux réducteurs principaux, il existe parfois des corps à fonction SH de l'ordre de 0,1 milliéquivalent, et plus rarement des traces de sels ferreux.

Hydrogénation du dichlorométhyl-2.4 anisol ;
par M. Maurice ANGLADE.

On sait que par action de l'hydrogène sur la plupart des dérivés chlorés des carbures, on obtient les carbures correspondants. Le

dichlorométhyl-2.4 anisol étant un corps facile à obtenir et dans un état de pureté rigoureuse, il paraît intéressant d'essayer de passer par hydrogénation au carbure correspondant, dont les constantes physiques pourront alors être précisées avec certitude.

Les diverses méthodes d'hydrogénation ont donné les résultats suivants :

L'action de l'alcool méthylique et la poudre de zinc ne donne pas le carbure, mais le di-éther-oxyde méthylique du diméthylol-2.4 anisol, avec un rendement de 60 0/0.

Avec la poudre de zinc en milieu acétique, il y a une résinification totale du chlorure.

L'hydrogénation catalytique avec le nickel de Raney donne les résultats suivants :

En milieu alcoolique, à la pression ordinaire, on obtient le diméthyl-2.4 anisol avec un rendement ne dépassant pas 25 0/0 puis un peu de méthoxy-2-méthyl-5 (α -éthoxytoluène) et enfin du di-éther-oxyde éthylique du diméthylol-2.4 anisol. Les constantes du diméthyl-2.4 anisol obtenu sont les suivantes :

$$E_{b_{764}} : 192^{\circ} \quad n_D^{20} = 1,5136 \quad d_4^{20} = 0,9609$$

L'addition de soude destinée à absorber l'acide chlorhydrique formé favorise la production d'éther-oxyde (réaction bien connue) et diminue le rendement en carbure. Le résultat est le même en remplaçant la soude par la magnésie.

En solution dans le benzène ou l'éther-oxyde de butyle, même en présence d'une solution de soude, l'hydrogénation n'a pas lieu.

Sous la pression de 70 atmosphères, il y a absorption d'hydrogène en milieu alcoolique, mais on obtient une résinification totale.

L'hydrogénation, en milieu acétique, en utilisant comme catalyseur le platine d'Adams, ne donne aucun résultat, ni à la pression ordinaire, ni sous la pression de 70 atmosphères. Mais en milieu alcoolique ce catalyseur permet l'hydrogénation et les résultats sont analogues à ceux obtenus avec le nickel de Raney.

Société chimique de France. — Section de Lyon

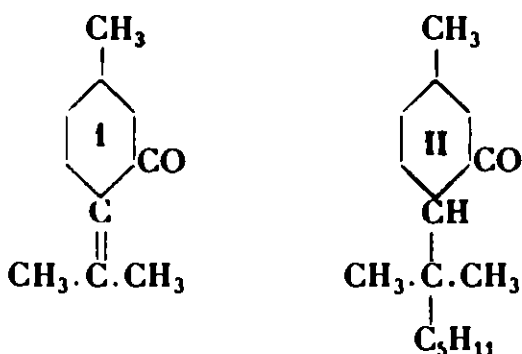
SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. AUMÉRAS, Président.

Action des organomagnésiens sur la pulégone.

M. DŒUVRE a observé que la pulégone (I), traitée par un organomagnésien, donne lieu non seulement à la réaction normale du carbonyle et à un phénomène d'énolisation, mais en même temps à la fixation en 1-4, par son système éthylénique conjugué, des éléments de l'organomagnésien pour aboutir, après hydrolyse, à une cétone saturée.

Le bromure d'isoamylmagnésium conduit à une cétone saturée (II) en C_{15} qui est séparée de l'alcool tertiaire éthylénique par l'intermédiaire de la semicarbazone. Cette cétone est un liquide visqueux, E_b : 110° ; $d_4^{20} = 0,889$; $n_D^{18} = 1,4632$, donnant une semicarbazone et une dinitrophénylhydrazone qui n'est pas cristallisé.

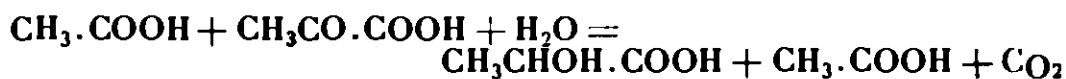


Fermentations liées aux synthèses et fermentations indépendantes.

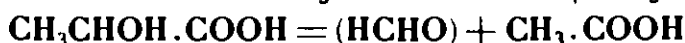
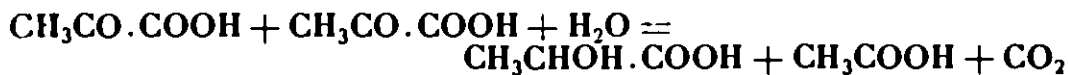
I. Fermentation propionique de l'acide pyruvique : par

MM. Cl. FROMAGEOT et R. SAFAVI.

Alors que la fermentation de l'acide pyruvique par *Propionibacterium pentosaceum* en masse non proliférante se fait selon les équations :



Le rapport P : A étant de 0,50, la fermentation de l'acide pyruvique par *Prop. pentosaceum* en pleine croissance est accompagnée de la production d'un excès considérable d'acide acétique : la valeur de P : A peut alors descendre à 0,13. Il apparaît ainsi que les processus de dégradation anaérobie de l'acide pyruvique liés aux synthèses cellulaires correspondent à un mode de fermentation différent de celui qui est représenté par les équations précédentes, ces processus impliquant une dislocation beaucoup plus profonde de la molécule de l'acide pyruvique initial. Le bilan de la fermentation de l'acide pyruvique par les bactéries en pleine croissance, bilan tenant compte de la quantité de bactéries formées et de leur teneur en Carbone, Hydrogène et Azote, montre que les processus de dégradation anaérobie de l'acide pyruvique liés aux synthèses cellulaires, peuvent être représentés globalement par les équations :



Ainsi se manifeste nettement l'existence d'une fermentation liée aux synthèses, foncièrement différente de la fermentation indépendante. Cette fermentation liée représente, chez les bactéries en croissance dans les conditions expérimentales réalisées, 30 à 50 0/0 de la fermentation totale.

La décomposition anaérobie de la cystéine par Bacterium Coli.

I. Existence d'une cystéinase, ferment d'adaptation : par

MM. P. DESNUELLE et Cl. FROMAGEOT.

L'étude cinétique du dégagement de SH_2 à partir de la *l*-cystéine, en anaérobiose, par *Bacterium Coli*, montre que les cellules vivantes qui proviennent d'une culture sur milieu Liebig ordinaire ne contiennent pas normalement le ferment nécessaire à la décomposition de la cystéine ; mais elles sont capables de synthétiser ce ferment si on les maintient une dizaine d'heures en contact avec le dérivé thiol ; elles le décomposent alors à une vitesse qui peut correspondre à un dégagement de 25 γ de H_2S par heure et par mg. de bactéries ; ce dégagement de SH_2 étant accompagné d'un dégagement de NH_3 en quantités équimoléculaires. Le p_{H} optimum de la réaction est 6,4.

Les bactéries ainsi adaptées à la décomposition de la cystéine peuvent servir de matière première pour la préparation de poudres fermentaires ou de jus de macération qui permettent eux-mêmes d'obtenir un dégagement très net de SH_2 à partir de la cystéine. Ces résultats permettent de conclure à l'existence d'une *cystéinase*, ferment auquel est due la dégradation anaérobie de la cystéine par *B. Coli* et qui, chez cet organisme tout au moins, est un ferment d'adaptation caractérisé.

Sur la surtension électrolytique.

MM. LEMARCHANDS et W. JUDA développent une nouvelle théorie de la surtension de l'hydrogène sur cathodes métalliques, appliquée à l'électrode de platine platiné.

Cette surtension est due à l'excès croissant de la force d'attraction électrostatique des ions sur la résistance constante que leur offre le bain électrolytique au fur et à mesure que l'ion s'approche de la cathode. Cette force naissante détermine une vitesse accélérée des ions qui crée — à partir de la distance à laquelle elle se fait sentir — un état stationnaire de concentration. Celle-ci varie de la concentration initiale à une valeur extrêmement faible qui est atteinte sur la cathode, valeur qui dépend à la fois de la densité du courant et de la concentration initiale.

Il en résulte une chute de potentiel cathodique qui n'est autre que la « surtension ». Les auteurs le démontrent en établissant théoriquement l'équation du phénomène. Ils se basent pour cela sur la réalisation instantanée de l'équilibre électrochimique dans la phase transition, sur l'équation de Vant'Hoff, sur la variation de la « surtension » avec la densité du courant.

Les résultats expérimentaux introduits dans l'équation théorique la vérifient quantitativement.

Les variations de la surtension avec différents facteurs (densité du courant, état de la surface, concentration initiale, température) reçoivent une explication simple qui n'avait pas été donnée jusqu'alors.

Le bureau de la section de Lyon, pour l'année 1939, est ainsi constitué :

Président : M. DŒUVRE.
Vice-Présidents : MM. RIVAT et CHAMBON.
Secrétaire : M. COLONGE.
Trésorier : M. REMY-GENNETÉ.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 44. — Contribution à l'étude de l'acide anthranilique mono- et diméthoxylé et de leurs dérivés ; par W. M. RODIONOW et A. M. FEDOROWA.

(5.10.1938.)

Les auteurs ont préparé des éthers méthyliques des acides N-méthylanthraniliques mono- et diméthoxylés. Les produits de départ pour cette synthèse, les imides des acides dicarboniques, ont été préparés par un procédé modifié, commun à tous les acides dicarboniques aromatiques.

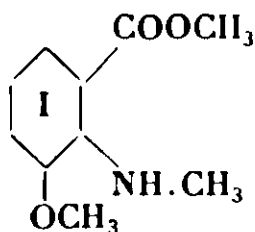
Ce procédé consiste en un chauffage des acides correspondants avec le carbonate d'ammonium dans l'acide acétique glacial.

Les auteurs ont pu constater que l'acide 2-amino-3,4-diméthoxybenzoïque forme aisément son éther méthylique et ne donne pas de dérivés benzylidéniques et glyciniques ; l'acide 6-amino-2,3-diméthoxybenzoïque, au contraire, se condense facilement avec le benzaldéhyde, l'acide monochloracétique et ne se laisse pas méthyliser dans les conditions usuelles.

Les deux acides forment avec de bons rendements les dérivés d'anthranile diméthoxylés par chauffage avec de l'acide acétique glacial ; mais des deux anthraniles seul celui de l'acide 2-amino-3,4-diméthoxybenzoïque se laisse transformer en dérivé quinazolinique correspondant, tandis que l'acide 6-amino-2,3-diméthoxybenzoïque ne donne que l'amide de l'acide acétylé.

Il est bien connu, que l'acide anthranilique et quelques-uns de ses dérivés ont une grande importance, comme produits de départ pour la synthèse des matières colorantes, des substances odorantes et pharmaceutiques.

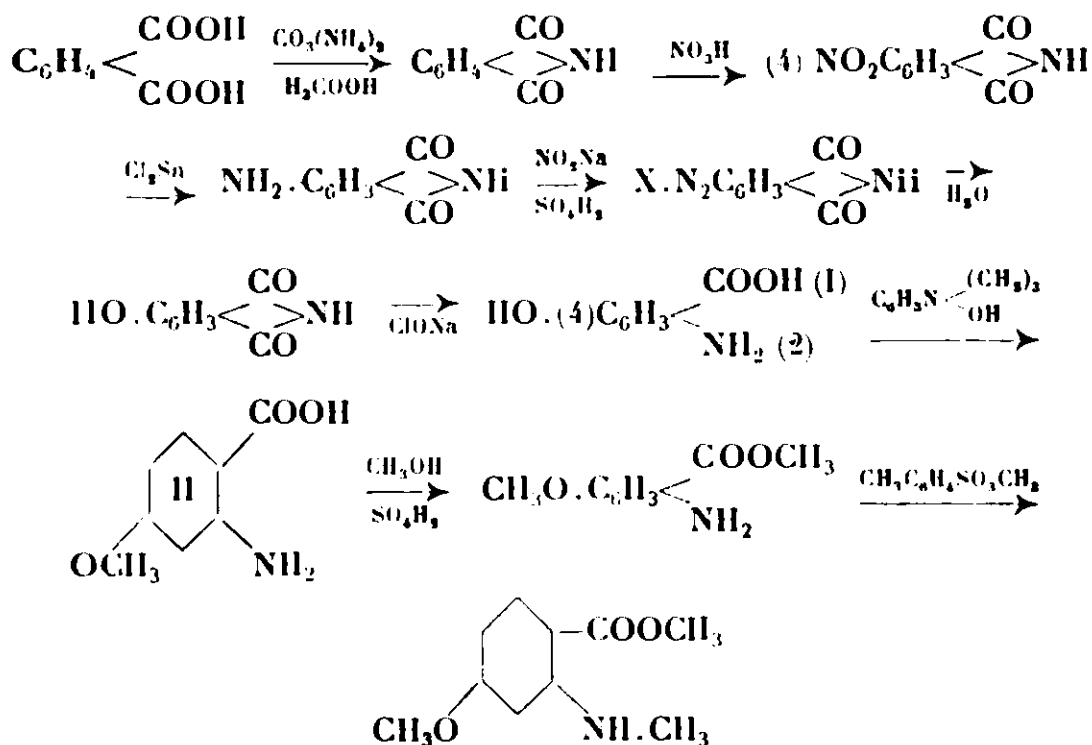
En étudiant les propriétés narcotiques des composés isomères ou analogues à la damascenine (I), isolée pour la première fois par Schneider (i), nous avons préparé un acide anthranilique isomère, méthylé en position 4 (II) :



et deux acides diméthoxylés (III et IV, voir plus loin). D'après notre hypothèse ces acides, sous forme de leurs éthers-sels, N-alcoylés, pourraient avoir, de même que la damascenine un effet narcotique.

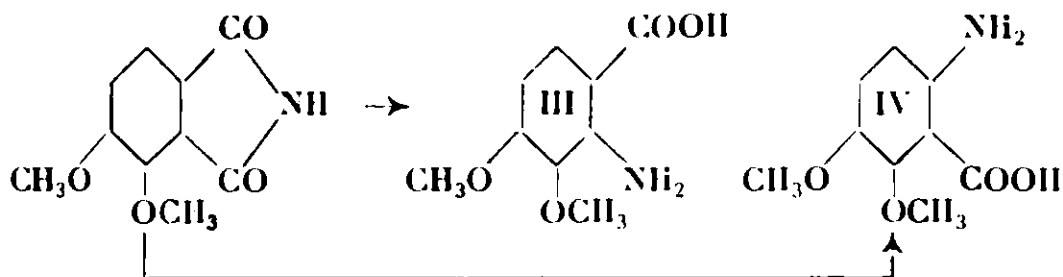
Tous ces dérivés ont été préparés et étudiés pharmacologiquement. Les résultats de ces études seront publiés plus tard.

La synthèse de l'acide anthranilique monométhoxylé fut exécutée, en partant de l'acide 4-nitrophthalique (un produit bien accessible et décrit dans un manuel connu américain) (2), par le schéma suivant :



(l'isomère de la damascenine).

La préparation des acides anthraniliques diméthoxylés a été déjà décrite par l'un de nous dans ce *Bulletin* (3); ils peuvent être préparés très facilement par la réaction de Hoffmann en partant de la hémipinimide.

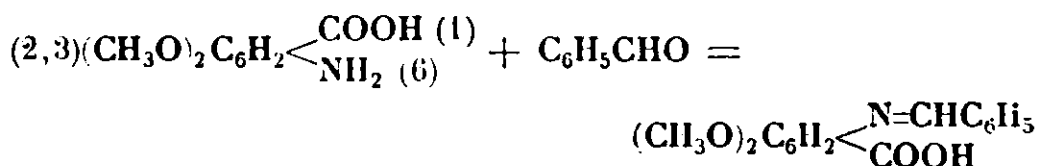


La seule modification de notre nouvelle préparation consiste en l'emploi d'un nouveau procédé pour la synthèse de la hémipinimide. Nous avons trouvé que généralement la préparation des amides des acides orthodicarboniques est beaucoup plus simple et avantageuse, si au lieu de chauffer l'anhydride phthalique avec le carbonate d'ammonium à température élevée on fait bouillir l'acide phthalique ou ses dérivés avec une solution de carbonate d'ammonium dans l'acide acétique glacial. On n'a pas à casser le ballon

pour isoler l'imide formée parce qu'elle se trouve dans une suspension facile à essorer. Le rendement est presque quantitatif (voir la partie expérimentale).

Les deux isomères acides anthraniliques diméthoxylés (III et IV) furent d'abord transformés en leur éthers-sels.

Il est intéressant de noter la différence entre ces acides en ce qui concerne le procédé usuel de la méthylation, c'est-à-dire le traitement par l'alcool méthylique en présence de l'acide sulfurique. Alors que l'acide aminovératrique (III) donne d'après ce procédé le diméthoxyanthranilate de méthyle avec un bon rendement, son isomère, l'acide 6-amino-2.3-diméthoxybenzoïque (IV) dans ces conditions ne se laisse pas méthyler tout à fait. La préparation de son éther-sel peut être exécutée cependant sans aucune difficulté si on méthyle non l'acide même, mais son composé benzylidénique (V) qu'on peut obtenir facilement, en condensant l'acide avec le benzaldéhyde :

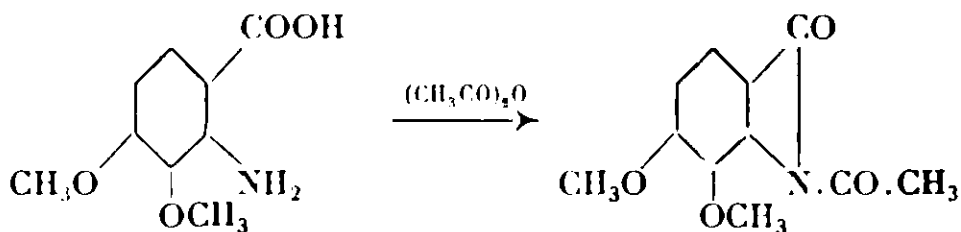


En chauffant le dérivé benzylidénique avec l'alcool méthylique, on obtient l'éther-sel avec détachement simultané du benzaldéhyde.

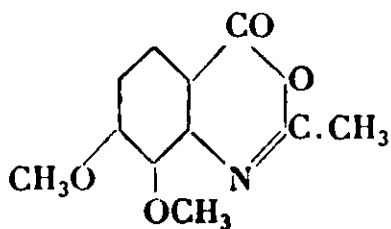
Il est aussi intéressant d'indiquer que l'acide isomère 2-amino-3.4-diméthoxybenzoïque (III) ne se condense pas avec le benzaldéhyde. En général, cet acide ne se condense par son groupe amino que très lentement et avec de mauvais rendements. Par exemple, nous n'avons pas réussi à préparer avec cet acide la phénylglycine correspondante (4).

Pour la préparation des substances analogues à la damascenine on traite les éthers-sels de ces acides par le toluène-sulfonate de méthyle et on obtient avec un bon rendement des produits N-alcoylés.

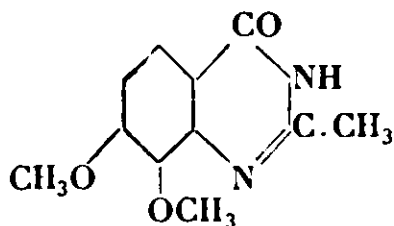
Ainsi, la synthèse des acides diméthoxyanthraniliques est une opération simple et ses produits sont devenus bien accessibles ; nous avons essayé de préparer avec leur aide quelques matières colorantes, qui seront décrites plus tard et aussi des anthraniles diméthoxylés, puis d'après Bogert (5) les dérivés quinazoliniques correspondants. Nous avons pu constater que la diméthoxyanthranile, préparée par le traitement de l'acide aminovératrique (III) avec l'anhydride acétique



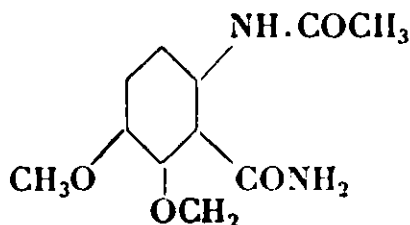
ou bien probablement



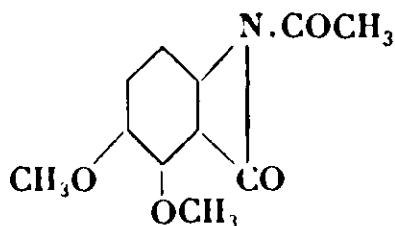
se laisse facilement, par chauffage avec une solution ammoniacale concentrée et par évaporation, transformer (avec un rendement dépassant 50 0/0 de la théorie) en 7.8-diméthoxy-2-méthylquinazoline



tandis que l'acide 6-amino-2.3-diméthoxybenzoïque, donnant aussi sans grande difficulté l'anthranile correspondante. au contraire, ne forme aucune trace du dérivé quinazolinique. L'ammoniaque scinde le noyau hétérocyclique et il se forme l'amide de l'acide diméthoxyanthranilique acétylé.



On peut, peut-être, supposer, que dans ce cas on a affaire à un composé desmotropique stable, un vrai dérivé d'anthranile



alors le seul résultat du traitement ammoniacal est l'ouverture du noyau hétérocyclique.

Nous avons aussi observé, que le diméthoxyanthranile acétylé préparé de l'acide aminovératrique (III) peut donner des dérivés quinazoliniques N-alcoylés, si on chauffe le diméthoxyanthranile avec des amines primaires.

Les détails de cette étude seront l'objet d'un autre mémoire.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation de la phtalimide. — On dissout 50 g. de carbonate d'ammonium dans 110 cm³ d'acide acétique glacial et on y introduit 50 g. d'acide phtalique. On fait bouillir le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant direct et on distille presque 90 cm³ d'acide acétique. On verse dans le ballon 200-300 cm³ d'eau et on essore le précipité formé de la phtalimide. On mélange la phtalimide avec 100 cm³ d'eau et on y ajoute une solution de carbonate de sodium (10 0/0) pour que la réaction soit nettement alcaline. On essore de nouveau, lave le précipité avec de l'eau et un peu d'alcool. Le produit séché donne 40-42 g. de la phtalimide chimiquement pure (ca 91-92 0/0). Le rendement s'élève, si on prend au lieu de l'acide phtalique son anhydride et devient presque quantitatif.

Préparation de la 4-aminophtalimide. — On dissout 50 g. de Cl₂Sn en chauffant dans une solution de 125 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (4,19) et de 25 cm³ d'eau. On introduit dans la solution claire et refroidie 10 g. de la 4-nitrophtalimide (préparée (d'après le procédé décrit dans *Organic Syntheses* [2])). La réaction est exothermique et la température s'élève jusqu'à 50°. La nitrophtalimide se dissout entièrement, mais bientôt la solution dépose en cristaux incolores le chlorure de l'aminophtalimide. On essore le sel et on le chauffe avec de l'eau. Le sel s'hydrolyse et de la solution cristallise la base libre formant de fines aiguille jaune prononcé. Le rendement est 5,6 g. c'est-à-dire environ 70 0/0 de la théorie. La coloration jaune de ce produit est très remarquable et caractéristique pour cette base. On doit noter que le produit de départ, la 4-nitrophtalimide, n'a au contraire presque aucune coloration.

Préparation de la 4-oxyphtalimide. — On dissout 84 g. d'aminophtalimide dans 325 cm³ d'acide sulfurique concentré, refroidit la solution à 10° et on y introduit 40 g. de nitrite de sodium bien pulvérisé. Quand la diazotation est terminée, on verse la solution dans un litre d'eau et la chauffe au bain-marie bouillant jusqu'à ce que la décomposition du dérivé diazoïque soit terminée. En même temps que le remplacement du groupe diazoïque par l'hydroxyle, a lieu l'hydrolyse du noyau iminique et dans la solution se forme l'acide 4-oxyphtalique, qu'on peut isoler avec de l'éther. La solution étherée après le séchage et l'évaporation laisse 82 g. de l'acide oxyphtalique. En chauffant cet acide avec l'acétate d'ammonium et l'acide acétique glacial (voir la préparation de la phtalimide) on obtient 50 g. de la 4-oxyphtalimide, ca 60 0/0 de la théorie.

Préparation de l'acide 2-amino-4-oxybenzoïque. — On dissout 10 g. de la 4-oxyphtalimide dans 100 cm³ d'une solution de potasse caustique et on y ajoute successivement 70 cm³ d'une solution d'hypochlorite de sodium (4,5 0/0). On fait chauffer le mélange pendant 10 min. à 60°, puis refroidit la solution à 15°, ajoute 20 cm³ de la solution de bisulfite de sodium (30-35 0/0), on la neutralise soigneusement par l'acide chlorhydrique et on acidule la solution par l'acide acétique. Le liquide dépose lentement l'acide 2-amino-4-

oxybenzoïque : l'isomère de cette substance, l'acide 2-amino-5-oxybenzoïque, qui doit se former en même temps, est peut-être si soluble dans l'eau qu'on ne peut pas l'extraire à l'aide des dissolvants organiques. Si on essaye de l'isoler par la concentration de la solution aqueuse même sous vide, toute la masse se résinifie entièrement. Le rendement de l'acide 2-amino-4-oxybenzoïque ne dépasse pas 2,8 g., c'est-à-dire 30 0/0 de la théorie.

Préparation de 2-amino-4-méthoxybenzoate de méthyle. — On fait chauffer 15 g. de l'acide amino-oxybenzoïque avec 33 g. de méthyltoluolsulfonate de diméthylaniline préalablement traité par l'éthylate de sodium, préparé avec 2,5 g. de sodium métallique et d'alcool éthylique. On exécute cette méthylation d'après le procédé décrit par l'un de nous dans ce journal (6), à la température de 115-120° pendant deux heures. On dissout alors le contenu du ballon dans l'éther sulfurique et traite le liquide par la solution de carbonate de sodium (10 0/0). Les deux acides méthoxylés et le produit de départ sont dans la solution alcaline. On sépare la solution alcaline de l'éther et l'acidule avec de l'acide acétique. Le produit essoré est un peu lavé avec de l'eau et sans autre purification est chauffé avec 100 cm³ d'alcool méthylique et 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. On verse le produit de la réaction dans l'eau, l'alcalinise avec de la soude caustique et traite la solution aqueuse par l'éther. Seul l'éther-sel de l'acide aminométhoxybenzoïque passe dans l'éther, l'acide aminooxybenzoïque et son ester restent dans la solution alcaline. On sèche la solution étherée et on obtient, après avoir chassé l'éther, l'aminométhoxybenzoate de méthyle pur, F. 116-118°. Le rendement est 4,3 g. c'est-à-dire, 24 0/0 (calculé sur l'acide aminooxybenzoïque).

On peut modifier la synthèse de ce produit en préparant d'abord l'éther-sel de l'acide aminooxybenzoïque et en le méthylant ensuite à l'aide du sulfate de méthyle.

Pour cela on fait chauffer au reflux dans un bain-marie pendant 4 heures 18 g. de l'acide aminobenzoïque, 100 cm³ d'alcool méthylique et 36 cm³ d'acide sulfurique. On verse la solution acide dans l'eau, l'alcalinise avec du carbonate de sodium et traite par l'éther. On obtient après départ de l'éther 16 g. d'aminooxybenzoate de méthyle F. 154-155°. Le rendement est 81,4 0/0 de la théorie.

L'ester est assez pur pour la méthylation. On dissout la quantité obtenue (16 g.) dans un mélange de 7,55 cm³ de potassium caustique (30 0/0) et 50 cm³ d'eau, laisse refroidir la solution claire jusqu'à 10° et y introduit lentement 12,5 cm³ de sulfate de méthyle. La méthylation est bientôt finie, on y ajoute un excès de soude caustique et épuise l'aminométhoxybenzoate de méthyle par l'éther. On sèche la solution étherée sur le sulfate de sodium et obtient après l'élimination de l'éther 5 g. de l'éther-sel de l'acide aminométhoxybenzoïque, c'est-à-dire 28,8 0/0 de la théorie. La plus grande partie du produit de départ reste non méthylée. L'ester fond à 116-118° et ne donne aucune dépression du point de fusion avec le produit, préparé par le premier procédé.

Préparation de 2-méthylamino-4-méthoxybenzoate de méthyle. — On chauffe 4 g. de 2-amino-4-méthoxybenzoate de méthyle à 100°

pendant 1 h. 1/2-2 heures avec 4 g. du *p*-toluènesulfonate de méthyle. On dissout le produit de la réaction dans l'eau, alcalinise la solution par la soude caustique et épuise par l'éther. Après séchage de la solution étherée et départ de l'éther on obtient 1,6 g. d'une huile ne solidifiant pas. Le rendement est environ 38 0/0 de la théorie. On dissout l'huile dans l'éther sec et introduit dans la solution l'acide chlorhydrique. La solution dépose de fines aiguilles blanches, F. 81-83°.

Dosage de l'azote : Calculé pour $C_{10}H_{11}O_2NCl$; N 6,05; trouvé : N 6,24.

Préparation de l'anhydride de l'acide hémipinique. — On dissout 100 g. d'acide hémipinique dans 145-150 cm³ d'anhydride acétique en chauffant le mélange. Après refroidissement la solution forme une masse épaisse de longues et fines aiguilles d'anhydride hémipinique. On essore la masse et la lave avec l'alcool et l'éther. On obtient 90 g. du produit pur, fondant à 168-170°. Le rendement est 96 0/0 de la théorie. La substance est très peu soluble dans l'alcool avec une fluorescence violette et presque tout à fait insoluble dans l'éther. Elle cristallise bien avec de l'acide acétique glacial.

La préparation de la hémipinimide ne diffère en rien de celle de la phtalimide. On obtient de 100 g. de l'anhydride hémipinique, 92-93 g. d'hémipinimide, c'est-à-dire 98 0/0 de la théorie. Le produit fond à 227-229°, il est propre sans aucune purification pour la préparation des acides amino-diméthoxybenzoïques.

Préparation des acides aminovératriques. — Voir *Bull. Soc. Chim. France* [5], 1934, 1, 674.

Préparation de 2-amino-3.4-diméthoxybenzoate de méthyle. — On chauffe 15 g. d'acide aminodiméthoxybenzoïque avec 160 cm³ d'alcool méthylique et 30 cm³ d'acide sulfurique concentré et on isole l'éther-sel comme d'ordinaire. Le rendement est 10 g., 65 0/0 de la théorie. Le produit est bien soluble dans l'alcool et l'éther, peu soluble dans l'eau et forme des prismes (de l'alcool), F. 69-70°; la solution alcoolique et étherée ne montre aucune fluorescence.

Dosage de l'azote : Calculé pour $C_{10}H_{11}O_4N$; N 6,63; trouvé : 6,77.

Préparation de 2-monométhylamino-3.4-diméthoxybenzoate de méthyle. — On peut obtenir ce dérivé avec le meilleur rendement si on chauffe le 2-amino-3.4-diméthoxybenzoate de méthyle (21 g.) pendant 1 h. 1/2 à 100° avec le *p*-toluènesulfonate de méthyle (19 g.). On dissout le produit de méthylation dans l'eau et on épuise la solution avec de l'eau. On sépare la couche étherée, qui ne contient que le produit de départ inchangé (3,5 g.), qu'on peut isoler en traitant la solution étherée par l'acide chlorhydrique.

On alcalinise la solution aqueuse et on l'extrait de nouveau par l'éther sulfurique. La solution étherée traitée par ClH dépose 15 g. de chlorhydrate du produit N-méthylé,



pur, c'est-à-dire presque 69 0/0 de la théorie.

Dosage de l'azote : Trouvé : N 5,06; calculé pour $C_{11}H_{13}O_4NCl$ 5,35.

Préparation du dérivé benzylidénique de l'acide 6-amino-O-vératrique (IV). — On dissout 3,5 g. de l'acide 6-aminoorthovératrique dans 15 cm³ d'alcool éthylique, chauffe la solution jusqu'à l'ébullition et ajoute 3 cm³ de benzaldéhyde. La solution dépose après le refroidissement. 3,5 du produit de condensation. Une fois cristallisé dans l'alcool il forme de fines aiguilles fondant à 145-150°. Le rendement est 70 0/0 de la théorie.

Le dosage du groupe carboxylique fut exécuté par titrage. Poids moléculaire trouvé : 281; calculé pour C₁₆H₁₃O₄N 285.

Préparation du 6-amino-2.3-diméthoxybenzoate de méthyle. — On dissout 25 g. de dérivé benzylidénique sus-décrit dans 250 cm³ d'alcool méthylique, ajoute 50 cm³ d'acide sulfurique concentré et chauffe 5 heures au bain-marie.

On dilue après refroidissement avec de l'eau, alcalinise la solution avec de la soude caustique et on la traite avec de l'éther. On chasse le dissolvant et on obtient une huile épaisse ne se solidifiant pas. On la dissout de nouveau dans l'éther sec et on introduit dans la solution étherée ClH anhydre. Le précipité cristallin fond à 185-186°. Ce sel est peu soluble dans l'alcool et presque tout à fait insoluble dans l'éther. La base libre fond à 49-50°. On peut aisément obtenir ce dérivé aussi en méthylant l'acide amino-*o*-vératrique par le diazométhane.

Dosage du chlore : Trouvé : 14,04 Cl; calculé pour C₁₆H₁₄O₄NCl 14,3.

La N-méthylation de cette substance peut être exécutée de la même manière que pour son isomère. Le rendement est 84 0/0 de la théorie. Le point de fusion de son chlorhydrate est 173-174°. La base libre donne de fines aiguilles blanches F. 61-62°.

Dosage de l'azote : Trouvé : 6,29; calculé pour C₁₁H₁₀O₃N 6,22.

Préparation de la diméthoxyanthranyle acétylée. — On fait chauffer 10 g. d'acide 2-amino-3.4-diméthoxybenzolique avec 20 cm³ d'anhydride acétique. Après le refroidissement on obtient 8 g. (ca 91 0/0 de la théorie) fondant à 165-168° (pas très net). Si on essaye de faire cristalliser cette substance à l'aide de l'acide acétique glacial, on n'obtient pas le dérivé de l'anthranile, mais le produit de l'hydrolyse, c'est-à-dire l'acide diméthoxyanthranilique acétylé.



fines aiguilles, F. 193-195°.

Dosage de l'azote : Trouvé : 5,85; calculé pour C₁₁H₁₀O₃N, N 5,86.

Préparation de 7.8-diméthoxy-2-méthylquinazoline. — On dissout 10 g. de diméthoxyanthranile dans 50 cm³ d'ammoniaque (12,5 0/0) et on évapore la solution alcaline à sec. On fait cristalliser le produit de la réaction dans l'eau et on obtient 4,5 g. de fines aiguilles

blanches F. 223-224°. Le filtrat contient une quantité considérable (presque 40 0/0) d'acide aminovératrique acétylé.

Le diméthoxyméthylquinazoline donne aisément des sels. Son chlorhydrate fond presque comme la base à 226-228°.

Dosage du chlore : Trouvé : 14,01 Cl; calculé pour $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl$ 13,82.

Comme il est indiqué, dans la partie théorique, l'acide 6-amino-2,3-diméthoxybenzoïque forme aussi la diméthoxyanthranile acétylée, F. 114-115° (des aiguilles). La cristallisation de ce produit même dans l'acide acétique glacial donne une hydrolyse et on obtient le produit acétylé de l'acide aminodiméthoxybenzoïque formant des plaques transparentes, F. 179-180°.

Les essais répétés pour transformer ce diméthoxyanthranile acétylé dans le dérivé quinazolinique correspondant n'ont eu aucun succès. Il n'y a pas remplacement de l'oxygène par le groupe iminique, mais formation de l'amide de l'acide acétylé F. 236-237°, c'est-à-dire scission du noyau hétérocyclique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SCHNRIDER, *Pharm. Zentralhalle*, 1890, 31, 177.
 - (2) *Organic Syntheses*, 1937, vol. XVII.
 - (3) W. RODIONOW et S. KANEWSKAIA, *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1934, 1, 674.
 - (4) W. M. RODIONOW et B. M. BOGOSLOWSKII, *J. Chim. Gén. Russe*, 1937, 7, 2685.
 - BOGERT et ses collaborateurs, *Am. Soc.*, 1906, 28, 1449; *ibid.*, 1908, 30, 807; *ibid.*, 1911, 33, 949.
 - (6) W. RODIONOW, *Bull. Soc. Chim. France*, (4), 1926, 39, 305.
- (Laboratoire de la Chimie organique de l'Institut de Médecine expérimentale de l'U. R. S. S.; Directeur l'acad. : N. D. ZRLINSKY.)

N° 45. — Sur les acridones. XII (1). Halogénéation directe des substances de type acridonique; par I. TANASESCU et E. RAMONTIANU.

(13.10.1938)

Par halogénéation directe des substances de type acridonique on obtient, dans le cas où ces substances ne sont pas substituées, des dérivés di- et tétrahalogénés. Dans le cas où les positions 2 ou 3 sont occupées, on obtient des dérivés monobromés en position 3 ou respectivement 2.

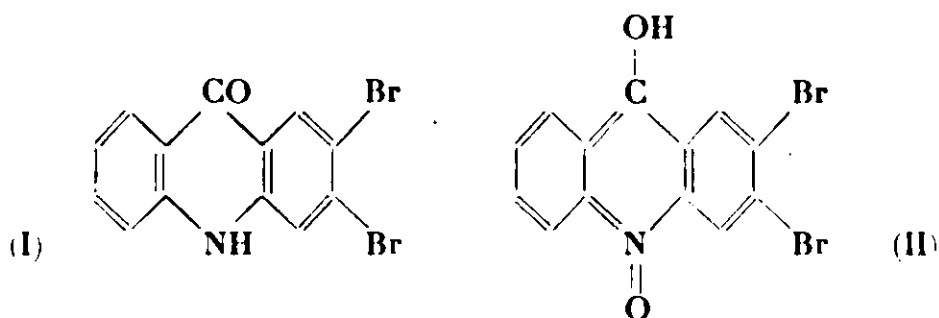
L'accumulation d'atomes d'halogènes dans la molécules de substances de type N-oxo-C-oxy-acridiniques, augmente la labilité de l'atome d'oxygène N-oxydique et favorise donc la formation des acridones.

(1) Voir la Note XI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 210.

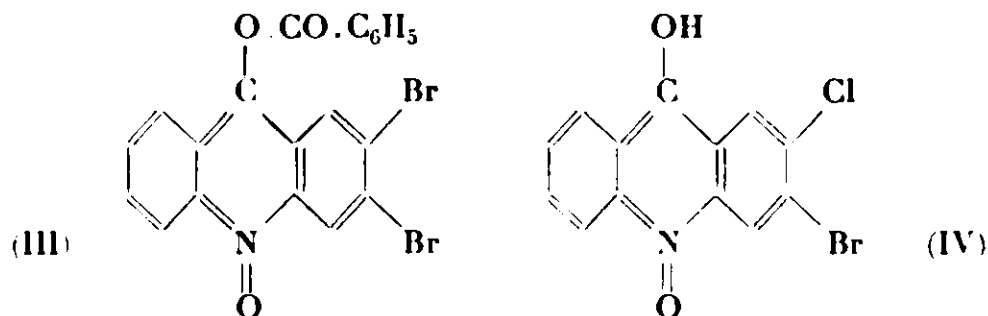
Par suite de la grande importance thérapeutique acquise par les dérivés acridiniques et acridoniques, nous avons considéré qu'il y a un certain intérêt à étudier la possibilité d'obtention de dérivés halogénés de ces substances.

A l'occasion de cette étude, nous avons observé que par bromuration on obtient des substances beaucoup moins nombreuses que dans le cas de la chloruration directe. Par addition de brome, à une solution acétique de l'acridone, on obtient nettement une dibromoacridone (I). Quant à la position des deux atomes de brome, nous croyons, pour des raisons qu'on verra dans la suite, qu'il s'agit d'une dibromo-2.3-acridone (I).

Par bromuration directe de la N-oxo-C-oxy-acridine (2) on obtient toujours un dérivé dibromé auquel nous attribuons la formule (II).



A partir de cette substance (II) on a préparé le dérivé benzoylé (III) ce qui démontre que l'hydroxyle à caractère phénolique de la substance initiale (II), n'a pas été substitué pendant la bromuration.



Par bromuration de la chloro-2-N-oxo-C-oxy-acridine (3) on obtient un dérivé monobromé. Ce comportement nous autorise à admettre que la bromuration se fait sur le même noyau où se greffe le chlore. La position 2 étant occupée par l'atome de chlore, l'atome de brome s'est fixé dans la position 3. C'est pourquoi nous avons attribué à cette substance la formule (IV) c'est-à-dire celle d'une chloro-2-bromo-3-N-oxo-acridine.

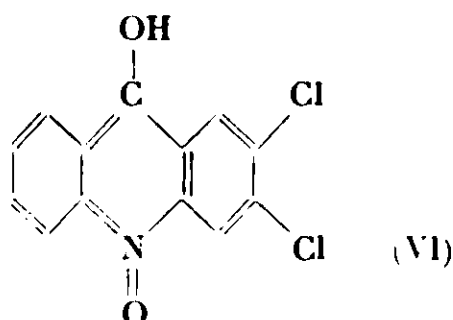
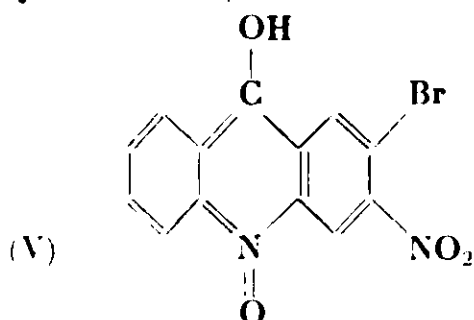
En parfait accord avec ce point de vue est le fait que par bromuration de la nitro-3-N-oxo-C-oxy-acridine (4) on obtient toujours un dérivé monobromé (V). Cette fois la position 3 étant occupée par la fonction nitro, l'atome de brome s'est fixé dans la position 2,

(2) I. TANASESCU et E. RAMONTIANU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 4, 547.

(3) I. TANASESCU et M^{me} M. MACAROVICI, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 1300.

(4) I. TANASESCU et E. RAMONTIANU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 4, 559.

de sorte que la substance obtenue est une bromo-2-nitro-3-N-oxo-C-oxy-acridine (V).

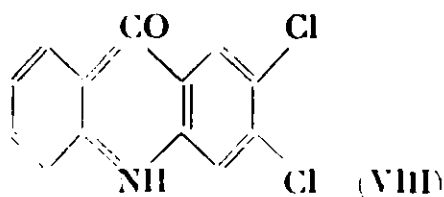
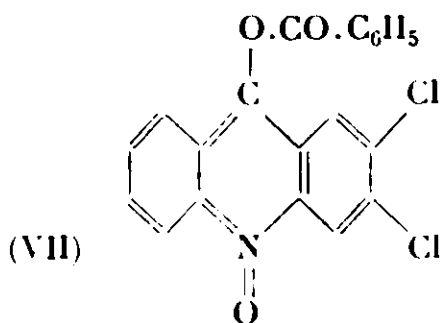


Ce comportement nous autorise aussi à admettre que dans les cas où les positions 2 et 3 sont libres, par halogénéation on aboutit à des dérivés 2.3-halogénés comme dans le cas de l'acridone (I).

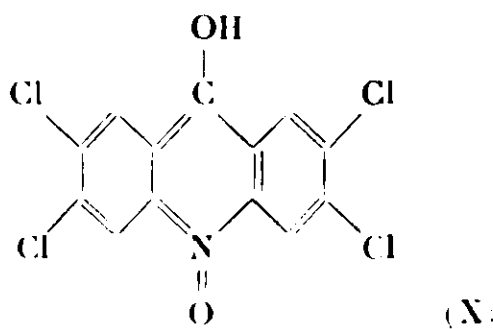
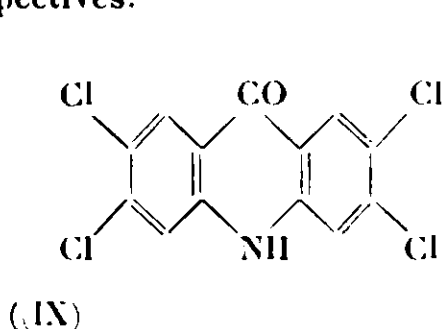
La chloruration des substances du type acridoniques nous a permis d'observer les faits suivants :

Par chloruration de la N-oxo-C-oxy-acridine (2) on obtient deux substances nettement différentes :

1° Une dichloro-N-oxo-C-oxy-acridine à laquelle, par raison d'analogie avec le phénomène de bromuration, on a attribué la formule (VI) c'est-à-dire que la chloruration a eu lieu sur le même noyau, en position 2.3. A partir de cette substance (VI), on a obtenu un dérivé benzoylé (VII). Par ébullition de la substance (VI) en solution nitrobenzénique, l'oxygène N-oxydique s'enlève et on obtient de la sorte la dichloro-acridone respective (VIII).



2° Une deuxième substance obtenue dans ces conditions est la tétrachloroacridone, dont la formule (IX) est incertaine en ce qui concerne la position des atomes de chlore. Il est intéressant d'observer cependant que nous n'avons pas pu surprendre la formation d'une tétrachloro-N-oxo-C-oxy-acridine (X). Il en résulterait donc que l'accumulation des atomes de chlore facilite l'élimination de l'oxygène N-oxydique et que se forment de la sorte les acridones respectives.



Quant à la chloruration directe de l'acridone, nous nous sommes heurté de la difficulté de séparer les produits obtenus. On a pu cependant, à l'aide des analyses, se rendre compte qu'il s'agit d'un mélange d'acridones chlorées dont le ternie supérieur est une tétrachloroacridone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Dibromo-2.3-acridone (I).

A une solution de 0,5 g. d'acridone en 50 cm³ acide acétique glacial, on ajoute 0,5 g. de brome. Il précipite immédiatement une substance jaune qu'on filtre, lave avec de l'acide acétique glacial et recristallise dans l'alcool éthylique 96 0/0 ou l'acide acétique glacial. La substance pure est jaune et fond $T > 360^\circ$. Difficilement soluble, même à chaud, dans les solvants organiques usuels. La solution alcoolique présente une fluorescence bleu violet qui, par addition d'alcalis, devient verte.

Analyse	$C_{13}H_7ONBr_2$	Calc.	C 44,20	H 1,99	Br 43,30
		Trouvé	44,65	2,42	43,76

Dibromo-2.3-N-oxo-C-oxo-acridine (II).

0,5 g. de N-oxo-C-oxo-acridine (2) sont dissous à chaud dans 40 cm³ d'acide acétique glacial. On laisse refroidir et la substance qui précipite est filtrée. A cette solution saturée, on ajoute 0,5 g. de brome. Il précipite immédiatement une substance jaune rouge. On filtre et lave avec de l'acide acétique glacial. On purifie la substance de la manière suivante : On dissout la masse brute, obtenue par bromuration, dans HONa 5 0/0, à chaud (au bain-marie). Par refroidissement il dépose le sel de sodium qu'on filtre. On dissout ensuite ce sel dans l'eau et précipite par addition de ClH. On filtre et recristallise dans une grande quantité d'alcool éthylique 96 0/0.

La substance pure est cristallisée en aiguilles fines, jaune orange. $F. > 360^\circ$. Difficilement soluble dans les solvants organiques usuels, même à chaud. Plus soluble dans la pyridine et le nitrobenzène. Dans SO_2H_2 elle se dissout avec une coloration jaune et une fluorescence vert bleu ; par addition de NO_2H , la solution jaune se colore intensément en vert bleu (réaction caractéristique pour la fonction N-oxydique !). Dans les alcalis elle se dissout avec une intense coloration rouge et fournit un sel de sodium difficilement soluble (purification I).

Analyse	$C_{13}H_5O_2NBr_2$	Calc.	C 42,30	H 1,91	Br 43,33	N 3,79
		Trouvé	41,97	2,43	43,77	3,76

Dibromo-2.3-N-oxo-C-oxo-benzoylacridine (III).

On met en suspension 0,1 gr. de dibromo-N-oxo-C-oxo-acridine (II) en 20 cm³ de HONa 10 0/0, ajoute 0,5 g. de chlorure de benzyle

et agite énergiquement une demi-heure. On laisse ensuite en repos quelques heures, verse le tout dans l'eau et lave par décantation plusieurs fois avec de l'eau. On obtient de la sorte une masse visqueuse qui, laissée longtemps sous l'eau se solidifie. Ou recristallise dans l'alcool éthylique 96 0/0. On obtient de la sorte une substance jaunâtre qui fond aux environs de 172° .

Analyse	$C_{20}H_{11}O_3NBr_2$	Calc.	C 50,75	H 2,34
		Trouvé	50,88	2,31

Chloro-2-bromo-3-N-oxo-C-oxy-acridine (IV).

En partant d'une solution saturée de chloro-2-N-oxo-C-oxy-acridine (3) on procède exactement comme dans le cas précédent (II). Aiguilles jaunes, difficilement solubles dans les solvants organiques usuels. F. $> 360^{\circ}$. La solution sulfurique est jaune et présente une fluorescence verte. Par addition de NO_3H la solution jaune se colore intensivement en vert. Dans les alcalis, elle se dissout à chaud avec une intense coloration rouge orange. Par refroidissement de la solution alcaline, il précipite le sel de sodium.

Analyse	$C_{13}H_7O_2NClBr$	Calc.	C 48,10	H 2,16	N 4,32	ClAg + BrAg	162
		Trouvé	48,44	2,20	4,47		161

Nitro-3-bromo-2-N-oxo-C-oxy-acridine (V).

On effectue la bromuration de la nitro-3-N-oxo-C-oxy-acridine (1) exactement comme dans les cas précédents (II et IV). Une grande difficulté à vaincre est provoquée par le fait que la substance initiale est très peu soluble dans l'acide acétique glacial. La purification de la substance se fait par recristallisation dans une grande quantité d'alcool éthylique 96 0/0. La substance pure est jaune rouge, F. $> 360^{\circ}$. Elle est difficilement soluble dans la plupart des solvants usuels. La solution sulfurique est jaune avec une fluorescence verte. Par addition de NO_3H la solution jaune se colore intensément en violet. Dans les alcalis, elle se dissout à chaud, avec une intense coloration violette.

Analyse	$C_{13}H_7O_4N_2Br$	Calc.	Br 23,86	Trouvé	23,45
---------	---------------------	-------	----------	--------	-------

Chloruration de la N-oxo-C-oxy-acridine.

Dans une solution de N-oxo-C-oxy-acridine (2) dans l'acide acétique glacial, on fait passer un courant de chlore pendant 20 minutes. Il précipite une substance jaune qu'on filtre et lave avec de l'acide acétique glacial. Par traitement avec des alcalis, on sépare d'ordinaire deux substances : l'une soluble dans les alcalis et l'autre insoluble.

1° *Dichloro-2.3-N-oxo-C-oxy-acridone (VI).* — La partie soluble dans les alcalis est précipitée avec ClH et la substance filtrée est recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0. Substance jaune, F. $> 360^{\circ}$, insoluble dans la plupart des solvants usuels. Dans les

alcalis, elle se dissout avec une coloration rouge. Soluble dans SO_4H_2 avec une coloration jaune et une fluorescence verte. Par addition de NO_3H la solution sulfurique se colore en vert bleu.

Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$	Calc. Cl	23,33	Trouvé	23,43
---------	---	----------	-------	--------	-------

Dichloro-2.3-N-oxo-C-oxybenzoylacridine (VII). — Obtenue exactement comme dans le cas précédent (III) et recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0, cette substance est jaune et fond aux environs de 167° .

Analyse	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}_2$	Calc. C	62,50	C	2,88	Trouvé C	62,45	H	3,44
---------	--	---------	-------	---	------	----------	-------	---	------

Dichloro-2.3-acridone (VIII). — Par ébullition de la dichloro-2.3-N-oxy-C-oxy-acridine (VII) en solution nitrobenzénique, pendant 1/2 heure, on obtient une substance jaune qui se dissout dans l'alcool éthylique avec une fluorescence bleue par addition d'alcalis cette fluorescence devient verte.

Analyse	$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{ONCl}_2$	Calc. C	59,09	H	2,67	Cl	26,86
		Trouvé	58,91		3,39		26,35

2° Tétrachloroacridone (IX). — La partie insoluble dans les alcalis est recristallisée dans l'alcool éthylique 96 0/0. Substance obtenue $F. > 360^\circ$. La solution alcoolique a une fluorescence bleue qui, par addition d'alcalis, devient verte.

Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_5\text{ONCl}_4$	Calc. Cl	42,61	Trouvé	Cl	42,32
---------	--	----------	-------	--------	----	-------

Observation. — La proportion des substances (VI) et (IX) qui se forment par chloruration directe de la N-oxo-C-oxy-acridine, varie d'après les conditions expérimentales : vitesse du courant de chlore, température et temps de réaction, etc.

Chloruration de l'acridone.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une solution acétique d'acridone, on obtient un mélange d'acridones chlorées qu'on ne peut pas séparer complètement par recristallisations. D'après les analyses (qui n'ont pas été toujours concordantes) il semble que le terme maximum de chloruration serait une tétrachloroacridone (IX).

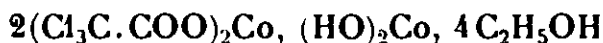
(Laboratoire de Chimie Organique de l'Université de Cluj.
Roumanie.)

N° 46. — Sur le trichloracétate de cobalt basique; par A. ABLOV.

(30.10.1938.)

J'ai remarqué que la solution de trichloracétate de cobalt $(\text{Cl}_3\text{C.COO})_2\text{Co}, 4\text{H}_2\text{O}$ dans de l'alcool à 95 0/0 conservée pendant l'été a déposé de petites aiguilles de couleur rose. Le même produit

peut être obtenu en conservant cette dissolution dans un endroit dont la température est comprise entre 40° et 50°. Le précipité apparaît après 15-20 jours. Ni le sel déposé, ni la solution-mère ne contiennent d'ions chlore. Analysé, ce produit a été reconnu comme étant un trichloracétate de cobalt basique avec l'alcool de cristallisation, de composition :



J'ai préparé plusieurs fois ce sel et j'ai trouvé que la meilleure méthode opératoire pour l'avoir pur était la suivante :

Une dissolution de 10 g. de trichloracétate de cobalt dans 40 cm³ d'alcool éthylique absolu est conservée pendant quelques mois d'été. Le précipité formé est filtré et lavé plusieurs fois avec de l'alcool absolu. La substance ne doit pas être essorée longtemps sur le filtre, car l'humidité atmosphérique la décomposerait. Le produit encore humide est mis dans un dessiccateur à chlorure de calcium dans lequel on fait le vide. Le rendement en sel basique atteint 2,4 g. à partir de 10 g. de trichloracétate de cobalt si la solution a été conservée 100 jours d'été. Le sel basique est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Jeté dans de l'eau, il se transforme en une masse amorphe bleue.

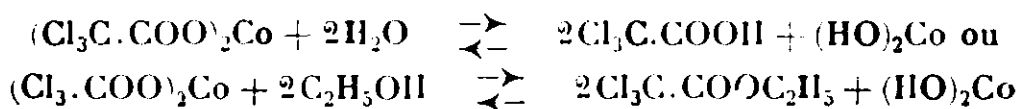
Analyses : Calc.	Co 16,93	Cl 40,74	C 18,39	H 2,51	(M = 1044,4)
Tr.	16,94; 17,00	40,87	17,70	2,53; 2,35	

La solution-mère conservée, laisse déposer de nouveau la même substance (Tr.Co, 17,01 0/0).

La substance chauffée trois heures à 103° et puis six heures à 108° devient bleue et perd 16,04 0/0 de son poids (calculé pour la perte de 4 molécules d'alcool = 17,62 0/0). Le produit bleu exposé à l'air absorbe de l'eau pour devenir de nouveau de couleur rose. La quantité d'eau absorbée correspond à 4 molécules. Dans notre expérience l'augmentation en poids trouvée a été 8,52 0/0 (calculée pour l'absorption de 4 mol. d'eau elle est de 8,37 0/0). Le chauffage de la substance doit être effectué très soigneusement en élevant la température graduellement, car autrement la substance subit une altération plus profonde, ce qu'on reconnaît à la présence d'ions chlore dans la solution du sel dans l'acide nitrique.

Pour déterminer la basicité du sel, nous l'avons dissous dans une quantité connue d'acide sulfurique de titre connu et retitré avec de la soude jusqu'à l'apparition d'un trouble de sel basique. Nous avons trouvé que 1044,4 g. du sel demandent 1972 cm³ d'acide normal, tandis que la théorie exige 2000 cm³ (1,1547 g. de substance exigent 2,18 cm³ d'acide N/1).

La formation du trichloracétate de cobalt basique est due à l'hydrolyse ou à l'alcoololyse :



L'hydroxyde cobalteux est combiné au trichloracétate de cobalt et éliminé sous forme de sel basique insoluble, tandis que l'acide se combine à l'alcool pour donner l'éther-sel, qui est reconnu à son odeur.

On pourrait s'attendre à ce que les autres alcools soient capables de donner les mêmes sels basiques et d'autant plus facilement que la vitesse d'éthérification de l'alcool avec l'acide trichloracétique est plus grande. Voici ces vitesses pour la température de 25° (1) :

avec l'alcool méthylique	$K = 0,0368$
— éthylique	0,00685
— <i>n</i> -propylique	0,00725

Or, les solutions du trichloracétate de cobalt dans de l'alcool méthylique ou propylique absolus conservées dans les mêmes conditions que la dissolution dans l'alcool éthylique demeurent claires et ne forment aucun précipité.

On doit souligner une particularité de ce sel : c'est un cas très rare de sels basiques ayant de l'alcool de cristallisation.

[Laboratoire de Chimie Minérale
de l'Université de Jassy (Roumanie)].

N° 47. — Quelques nouveaux cas d'isomérisation dans la série des indandiones-2.2-disubstituées; par M. Gh. N. GHEORGHIU.

(8.11.1938.)

Les dérivés 2.2-disubstitués de l'indandione peuvent être isomérisés dans les dioxynaphtalènes respectives, par l'action de l'alcoolate de sodium parfaitement anhydre — (quelquefois il est nécessaire de travailler dans une atmosphère d'hydrogène) — si l'un des substituants possède dans le voisinage immédiat de l'indandione le radical $-CH_2.R$, où R est un groupe négatif. La facilité de l'isomérisation ainsi que l'aisance avec laquelle on peut séparer et purifier les produits résultants, sont en fonction de la masse et de la nature des deux substituants.

Introduction.

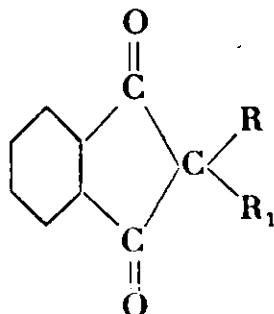
Dans une note antérieure (1), j'ai brièvement indiqué les résultats généraux d'une étude sur l'isomérisation de quelques indandiones 2.2-disubstituées. Les valeurs expérimentales devraient être publiées ailleurs, un peu plus tard. Des causes indépendantes de ma volonté m'ont empêché de le faire jusqu'à présent quoique les résultats fussent prêts depuis longtemps.

Dans ce qui suit je ne reviendrai plus sur la partie théorique de la question, qui se trouve dans la note publiée aux Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, mais je me bornerai seule-

(1) A. MICHAEL et K. WOLGAST, *Ber.*, 1909, **42**, 3157.

(1) Gh. N. GHEORGHIU, *C. R.*, 1934, **198**, 755.

ment de rappeler que les indandiones sur lesquelles a été tentée la réaction d'isomérisation sont du type suivant :



où R est le radical méthyle ou phényle, et R₁ un des radicaux suivants : -CH₂.COOCH₃, -CH₂.COOC₂H₅, -CH₂.CO.CH₃, -CH₂.C₆H₅.

La plus grande partie de ces indandiones sont des substances originales, préparées spécialement pour être isomérisées (2) ; elles seront désignées par une petite étoile.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1° A. — Action de l'alcoolate de sodium sur l'ester éthylique de l'acide 2-méthyl-(indandion-1.3-yl)-2-acétique I b*.

On jette 5 g. d'ester dans 25 cm³ d'alcoolate de sodium (1 g. Na dans 25 cm³ alcool absolu) et on chauffe au bain-marie, au réfrigérant à reflux, dans un milieu parfaitement anhydre, dans un courant d'hydrogène. A l'instant où l'on ajoute l'ester, l'alcoolate de sodium se colore intensément en rouge. Après 4 heures de chauffe, on laisse le contenu du ballon se refroidir, toujours en courant d'hydrogène, on acidule par la partie supérieure du réfrigérant, avec 5 cm³ ClH conc., et l'on obtient ainsi un précipité incolore. On jette le tout dans 300-400 cm³ d'eau ; il se dépose rapidement une huile qui devient consistante en prenant l'aspect d'une masse rouge sale. On la dissout dans l'alcool et l'on décolore avec du noir animal. Après la filtration on ajoute à la solution alcoolique chaude, par petites portions, de l'eau bouillante, jusqu'au moment où l'on observe l'apparition d'un faible trouble. On laisse alors refroidir dans un endroit tranquille et l'on obtient ainsi des cristaux aciculaires, faiblement colorés en crème, que l'on sépare par filtration. La substance ainsi séparée est le 2-méthyl-3-carbéthoxy-1.4-dioxynaphtalène II. Rendement en substance pure environ 12-15 0/0.

On évapore à sec la solution qui résulte de la séparation de H et on reprend par alcool le produit solide obtenu. La nouvelle solution alcoolique, rougeâtre, laissée 2-3 jours à l'air, se décolore graduellement, jusqu'au jaune clair et dépose en même temps des cristaux tabulaires jaunes. C'est la 2-méthyl-3-carbétaxy-1.4-naphtoquinone III. Rendement en substance pure environ 18-22 0/0.

(2) Gh. N. GHEORGHIU, *J. Prakt. Chem.*, 1936, 146, 193-197.

1°. — *2-méthyl-3-carbéthoxy-1.4-dioxy-naphtalène* II.

On obtient cette substance à l'état pur en la faisant cristalliser, 2 ou 3 fois, de la manière indiquée plus haut. Elle fond à 96-97° C, sans décomposition, donnant un liquide rouge clair.

Cette substance est très soluble dans l'alcool, même à froid. Sa solution alcoolique :

a) Ne donne aucune réaction de couleur avec Cl_3Fe ;

b) Laisse dans un verre à essais ouvert, protégé contre la poussière par un tampon d'ouate, elle dépose, après 2-3 jours, des cristaux tabulaires jaunes de la quinone III, qui résulte de l'oxydation lente et directe du dioxydérivé II.

Le dioxydérivé se dissout dans les alcalis, avec une coloration jaune orange et reprécipite inaltéré avec les acides, notamment avec CH_3COOH .

En faisant barboter, durant 24 heures, un courant d'air dans la solution alcaline, alcoolique-aqueuse du dioxydérivé, une partie de celui-ci est oxydé en donnant la quinone III, qui précipite. Le reste de la substance est oxydé ensuite en 2-méthyl-3-oxy-1.4-naphtoquinone IV, qui reste dans la solution alcaline, qu'elle colore intensément en rouge sang.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$ (246,11)	Calc.	C 68,26	H 5,73	Trouvé	C 68,07	H 5,75
---	-------	---------	--------	--------	---------	--------

Dérivé diacétylé. — (V). On fait bouillir 0,3 g. de dioxydérivé II en 5 cm³ d'anhydride acétique, avec 3 gouttes SO_4H_2 conc., durant 7 minutes et on jette dans 100 cm³ d'eau. On peut purifier la substance visqueuse, jaune sale, que l'on sépare ainsi, de la manière suivante : on la dissout dans l'alcool, où elle est très soluble et on ajoute à la solution alcoolique chaude, 3 ou 4 fois son volume d'eau bouillante. Par refroidissement lent, on obtient des cristaux aciculaires très fins, incolores, qui ont un éclat de nacre, quand ils sont fraîchement filtrés. Séchée à l'air, la substance fond à 126-127° C. sans décomposition :

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (330,14)	Calc.	C 65,42	H 5,49	Trouvé	C 65,31	H 5,62
---	-------	---------	--------	--------	---------	--------

2°. — *2-méthyl-3-carbéthoxyl-1.4-naphtoquinone* III.

D'après ce que l'on a vu plus haut, cette quinone peut être obtenue par l'oxydation du dioxydérivé précédant :

a) Lentement, en solution alcoolique, exposé à l'air, durant 2 ou 3 jours dans un verre à essais, ou :

b) En faisant barboter un courant d'air, durant 24 heures, dans la solution alcaline, alcoolique-aqueuse.

Dans ce dernier cas, dans la solution alcaline rouge résultante, il prend naissance aussi la 2-méthyl-3-oxy-1.4-naphtoquinone IV. Cette substance sera décrite plus bas, au n° 3.

La quinone III séparée par filtration, peut être purifiée par 2 ou 3 cristallisations dans l'alcool, d'où l'on obtient des tablettes rhomboïdales jaune citron, qui fondent à 100-101°, dans un liquide jaune clair, sans décomposition.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244,10)	Calc.	C 68,82	H 4,95
	Trouvé	69,02 68,95	4,84 5,02

Dérivé diacétylé. — (V). On arrive au même dérivé diacétylé V, par acétylation et réduction simultanées de la quinone. A cette fin, on mélange intimement 0,3 g. quinone parfaitement pulvérisée, avec 0,9 g. acétate de sodium fraîchement fondu et 0,9 g. Zn en poudre et l'on fait bouillir dans 6 cm³ anhydride acétique, durant 5 minutes. Puis on filtre à chaud et on lave à 2 reprises, chaque fois avec 2 cm³ acide acétique bouillant. On jette le filtrat dans 150 cm³ d'eau. Le produit solide séparé est purifié comme il a été décrit plus haut. F. 126-127° C; épreuve du mélange, de même.

$C_{16}H_{10}O_4$ (330,14)	Calc.	C 65,42	H 5,49	Trouvé	C 65,60	H 5,47
----------------------------	-------	---------	--------	--------	---------	--------

3°. — 2-méthyl-3-oxy-1.4-naphtoquinone IV.

On acidule avec de l'acide acétique la solution alcaline, alcoolique aqueuse intensément colorée en rouge sang, qui résulte de la séparation de la quinone III, obtenue par la méthode *b*, exposée plus haut. De cette façon, il précipite une substance jaune sale, que l'on filtre et l'on purifie, — soit par décoloration, dans de l'alcool, avec du noir animal, — soit par redissolution dans les alcalis et reprécipitation avec de l'acide acétique. On fait cristalliser finalement 2 ou 3 fois dans l'alcool et on obtient de longues aiguilles jaune clair, avec une faible odeur de β -naphthol, F. 172-173° C, sans décomposition.

$C_{11}H_8O_3$ (188,06)	Calc.	C 70,19	H 4,28	Trouvé	C 70,02	C 4,43
-------------------------	-------	---------	--------	--------	---------	--------

Cette oxy-quinone est insoluble dans l'eau, mais elle entre immédiatement en solution quand on ajoute quelques gouttes d'un alcali. Dans ce cas la solution se colore intensément en rouge sang. On peut réobtenir l'oxy-quinone, par acidulation de cette solution alcaline. La solution alcoolique de cette substance se colore en rouge avec Cl_3Fe .

Dérivé monoacétylé. — (VI). On fait bouillir 0,3 g. de IV avec 5 cm³ anhydride acétique et 3 gouttes SO_4H_2 conc. durant 10 minutes et on jette le tout dans 150 cm³ d'eau. Le produit séparé est dissout dans l'alcool (au besoin on décolore avec du noir animal) et à la solution alcoolique chaude on ajoute un égal volume d'eau. Par refroidissement lent on obtient des cristaux aciculaires avec une très faible nuance crème, F. 107-108° C, sans décomposition.

$C_{13}H_{10}O_4$ (230,078)	Calc.	C 67,80	H 4,38	
	Trouvé	67,97	67,69	4,69 4,52

Dérivé triacétylé. — (VII). On mélange intimement 0,3 g. de IV avec 0,5 g. acétate de sodium fraîchement fondu et 0,9 g. Zn en poudre et on fait bouillir avec 6 cm³ anhydride acétique, durant 10 minutes. On filtre à chaud et on lave à deux reprises, chaque fois avec 2 cm³ anhydride acétique bouillant. On distille dans le vide la plus grande partie de la solution résultante et on évapore le reste dans un dessiccateur à vide, sur de la chaux sodée et SO_4H_2 conc. On fait cristalliser le reste dans l'alcool et on obtient des prismes incolores, F. 146-148° C, sans décomposition.

$C_{17}H_{14}O_6$ (316,125)	Calc.	C 64,53	H 5,10	Trouvé	C 64,39	H 5,25
-----------------------------	-------	---------	--------	--------	---------	--------

Ce dérivé triacétylé n'est pas stable en solution alcoolique; il perd les restes acétylés, par le phénomène d'alcoololyse.

Phénylhydrazone. — (VIII). On fait bouillir durant 3 heures une solution alcoolique-acétique de 0,5 g. d'oxy-quinone avec 0,6 g. phénylhydrazine et 2 ou 3 gouttes ClH conc. Après refroidissement on jette le produit de la réaction dans 200 cm³ d'eau et on fait cristalliser la substance séparée dans l'alcool ou dans l'ester acétique. On obtient des aiguilles microcristallines rouge foncé, F. 182-183° C.

C ₁₇ H ₁₁ O ₄ N ₂ (278,126)	Calc.	C 73,34	H 5,07	N 10,07
	Trouvé	73,19	5,21	10,02

B. — *Action de l'alcoolate de sodium sur l'ester méthylique de l'acide 2-méthyl-(indandion-1.3-yl)-2-acétique 1 a*.*

Cet ester soumis exactement à la même méthode d'isomérisation que celle décrite plus haut pour l'ester éthylique, donne naissance à 2-méthyl-3-carbométhoxy-1.4-dioxynaphtalène IX et à la 2-méthyl-3-carbométhoxy-1.4-naphtoquinone X.

L'isolement et la purification de ces deux substances peut se faire tout à fait de la même manière que dans le cas décrit précédemment à l'occasion de l'étude de l'isomérisation de l'ester éthylique. Il faut remarquer toutefois que dans ce cas le rendement est beaucoup plus réduit en comparaison du précédent: 5-8 0/0 au lieu de 18-22 0/0. Ici on remarque en même temps la tendance à la formation de substances résineuses qui accompagnent les substances principales, rendant ainsi beaucoup plus difficile leur isolement à l'état pur. En ce qui concerne les propriétés de ces substances, elles sont tout à fait analogues aux homologues immédiatement supérieurs, déjà décrits.

Toute la série de transformations effectuées avec les homologues supérieurs a pu être complètement reproduite aussi sur ces substances. Les dérivés que l'on obtient ainsi, ont été confrontés avec ceux résultant de l'isomérisation de l'ester éthylique et trouvés absolument identiques. Nous ne donnerons plus la description de ces manipulations et nous nous bornerons à décrire seulement les résultats nouveaux.

1°. — *2-méthyl-3-carbométhoxy-1.4-dioxynaphtalène IX.*

On obtient cette substance en fines aiguilles incolores F. 94-96° C, sans décomposition.

Par oxydation en solution alcaline alcoolique-aqueuse, ce dioxy-dérivé passe en 2-méthyl-3-oxy-1.4-naphtoquinone IV, identique à celle obtenue de l'ester éthylique. Bien entendu, de cette oxyquinone IV obtenue ainsi, on peut faire dériver toute la série des substances qui ont été décrites plus haut à l'occasion des dérivés obtenus à partir de l'ester éthylique de l'acide 2-méthyl-(indandion-1.3-yl)-2-acétique.

C ₁₇ H ₁₃ O ₄ (232,10)	Calc.	C 67,21	H 5,21	Trouvé	C 67,00	H 5,39
---	-------	---------	--------	--------	---------	--------

II. — *Action de l'alcoolate de sodium sur la 2-phényl-2-acétonyl-indandione XI*.*

Pour l'isomérisation de cette substance on procède exactement de la même manière que celle qui a été indiquée au paragraphe I A.

Après avoir chauffé pendant 3 heures, on laisse se refroidir, on acidule avec CIII conc. et on jette dans l'eau. On filtre le produit qui se sépare ainsi et après son séchage à l'air, on le fait cristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi le 2-phényl-3-acétyl-1.4-dioxy-naphtalène XII, F. 131-132° C, sans décomposition, dans un liquide jaune orage. Rendement quantitatif.

La forme et la couleur des cristaux obtenus, peuvent être différentes, d'après la manière dont on fait la cristallisation.

Ainsi on peut obtenir des tablettes ou des colonnes, de couleur jaune clair, ou respectivement orange rougeâtre. En général, on obtient les cristaux orange rougeâtre quand on laisse la solution alcoolique s'évaporer lentement sur une grande surface. Par cristallisation rapide de ceux-ci on obtient les autres, jaune clair. Si la cristallisation est menée d'une manière rapide, on obtient, en général, des tablettes jaune; les colonnes peuvent être obtenues par cristallisation lente, d'une solution diluée, sur une petite surface, de préférence dans un tube à essais.

L'identité parfaite de ces cristaux différents comme forme et couleur a été établie par le fait qu'ils ont le même point de fusion, la même épreuve du mélange, la même analyse et par l'obtention du même diacétylé XIII, en partant de n'importe quelle forme ou couleur.

$C_{16}H_{14}O_3$ (278,11)	Calc.	C 77,66	H 5,03	Trouvé	C 77,42	H 5,36
----------------------------	-------	---------	--------	--------	---------	--------

Il faut remarquer que l'isomérisation de la 2-phényl-2-acétonyl-indandione ne réclame nécessairement pas de travailler dans un courant d'hydrogène. Il suffit de travailler — sans aucune précaution spéciale — en milieu d'alcoolate de sodium, le rendement étant aussi, dans ces conditions, quantitatif.

Cette substance se dissout dans les alcalis avec une coloration rougeâtre et reprécipite avec CII. Elle est très soluble, même à froid, dans les solvants usuels, comme : $CHCl_3$, ester acétique, éther, acétone, acide acétique, C_6H_6 , etc. Elle se dissout très bien aussi dans l'alcool méthylique, d'où elle dépose sous forme cristalline. La substance est assez résistante à l'oxydation, restant inaltérée après 24 heures de barbotage d'air dans sa solution alcaline alcoolique.

Dérivé diacétylé. — (XIII). On mélange très intimement dans un mortier d'agate 0,5 g. de cette substance avec 1 g. acétate de sodium fraîchement fondu et on chauffe, durant 10 minutes, dans 10 cm³ anhydride acétique. Puis on jette dans 300 cm³ d'eau et après quelque temps il se sépare une substance solide que l'on peut purifier ainsi : à la solution alcoolique, pas trop concentrée, on ajoute de l'eau jusqu'à apparition d'un faible trouble, on chauffe jusqu'à disparition du trouble et on laisse refroidir dans un endroit tranquille. Ou

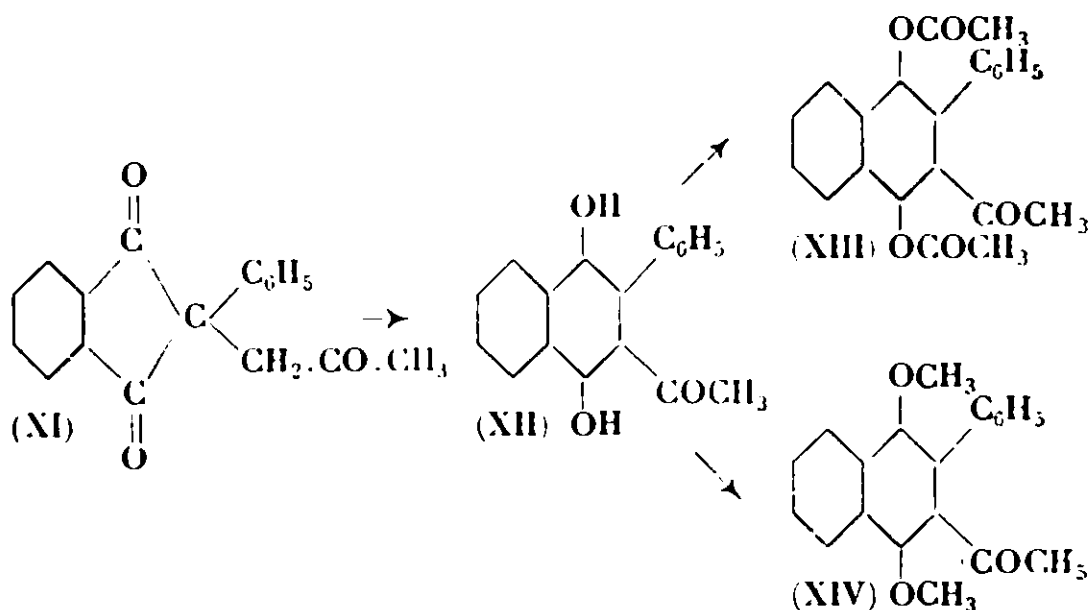
obtient ainsi des aiguilles microcristallines incolores, F. 165-166°. sans décomposition, dans un liquide très faiblement coloré en jaune.

$C_{22}H_{18}O_3$ (326,14)	Calc.	C 72,99	H 5,00	
	Trouvé	72,73	5,19	5,22

Diméthoxydérivé. — (XIV). On dissout 0,5 g. de cette substance dans HOK conc. et on agite pendant une demi-heure, avec 5 cm³ sulfate diméthylque — $SO_4(CH_3)_2$ — dans un flacon bouché à l'émeri. Après un repos de 3 ou 4 heures on filtre et on acidule la solution avec ClH. On cristallise le précipité jaune sale, que l'on sépare, dans l'alcool et on obtient des aiguilles fines, très peu colorées en jaune clair, F. 160-162° C, sans décomposition.

$C_{20}H_{16}O_3$ (306,14)	Calc.	C 78,39	H 5,92	Trouvé	C 78,24	A 6,09
----------------------------	-------	---------	--------	--------	---------	--------

Voici les substances obtenues à partir de la 2-phényl-2-acétonyl-indandione.



III. — Action de l'alcoolate de sodium sur 2-phényl-2-benzyl-indandione (3).

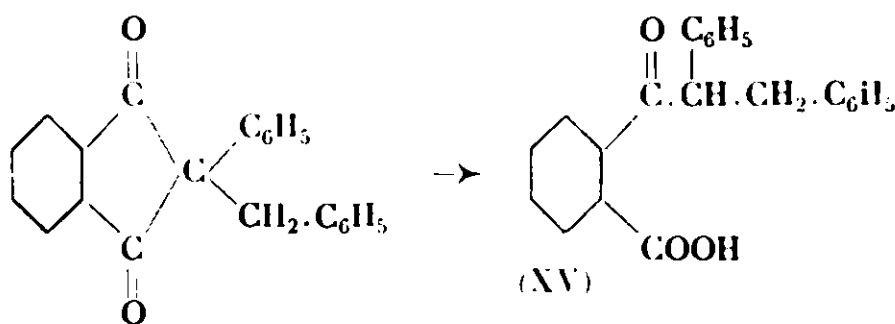
On travaille, aussi dans ce cas, d'une manière exactement analogue, en partant des mêmes quantités de substance et avec les mêmes précautions, comme il a été indiqué au paragraphe I A.

On verse le précipité que l'on obtient après l'acidulation, avec toute la solution alcoolique qui le contient dans 300 ou 400 cm³ d'eau. En une demi-heure environ, il se dépose une substance solide. Après deux cristallisations dans l'alcool, on obtient une poudre microcristalline incolore F. 166-167° C, sans décomposition. C'est l'acide 2-(2 3-diphényl-propionyl)-benzoïque XV.

Dans cette réaction ce n'est plus le processus d'isomérisation connu qui a lieu, mais — sous l'action de l'alcoolate de sodium —

(3) E. BRAUN, *Ber.*, 1895, 28, 1892.

le cycle pentagonal de l'indandione initiale s'ouvre d'après le schéma suivant, en donnant ainsi naissance à l'acide XV :



$C_{22}H_{18}O_3$ (330,14)	Calc.	C 79,96	H 5,49	P. M. 348,76
	Trouvé	79,51 79,61	5,82 5,61	

Cet acide peut donner un :

Sel d'argent, — que l'on obtient par précipitation de sa solution aqueuse avec une solution de NO_3Ag . Ce sel d'argent, de couleur blanche sale, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

$C_{22}H_{17}O_3Ag$ (437,01)	Calc.	Ag 24,68	Trouvé	Ag 24,42
------------------------------	-------	----------	--------	----------

Le travail est poursuivi.

(Institut de Chimie de Cluj, Roumanie.)

N° 48. — Préparation, stabilité et action physiologique de sels de métaux lourds des acides dithiocarbamiques et de acides thioles (*) ; par Th. SCHINZEL et M^{lle} G. BENOIT.

(20.11.1938.)

Certains dérivés organométalliques ou organométalloïdiques ont trouvé un emploi étendu en thérapeutique.

A l'exception des dérivés où le métal (ou le métalloïde) est fixé sur le carbone, tels que les acides aryl- ou alcoyl-arsiniques, les arsénobenzènes, certains dérivés mercuriels, etc., dans la plupart des autres dérivés le métal (ou le métalloïde) est lié à du soufre (hyposulfite double d'or et de sodium = crisalbine, thioglycolate d'antimoine, anthiomaline, solganal).

L'emploi des composés métalliques en thérapeutique est lié à la question de leur solubilité, de leur stabilité et de leur répartition dans l'organisme. La question de stabilité est surtout importante pour les dérivés du soufre car la plupart de ceux-ci se décomposent lentement en solution aqueuse et plus rapidement quand on élève la température.

Quant à la répartition dans l'organisme, elle est évidemment liée à la constitution ; jusqu'ici tous les dérivés thiométalliques

(*) La plupart de ces questions ont été développées dans la thèse de SCHINZEL, Paris, 1938.

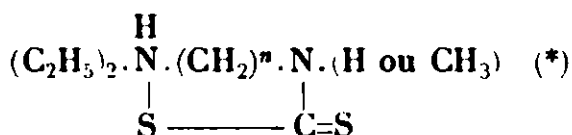
employés en thérapeutique sont dissous grâce à une fonction acide et ils sont injectés à l'état de sels alcalins.

Nous avons préparé quelques acides thiols dont les sels appartiennent à cette série, mais nous avons surtout étudié des dérivés métalliques dans lesquels le métal (mercure, cuivre, plomb) est lié au soufre et dissimulé mais dont la solubilité est assurée par la présence d'une fonction basique. Ils sont donc injectés à l'état de chlorhydrate.

Cette série est celle des dithiocarbamates possédant une deuxième fonction aminée et dont les chlorhydrates sont solubles.

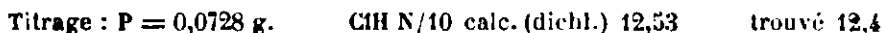


Les acides dithiocarbamiques ont toujours été préparés par action du sulfure de carbone sur la solution étherée de la diamine correspondante (1) (2) (3) (4) (5). Ils répondent, croyons-nous, à la formule générale (6) (7) (8) :



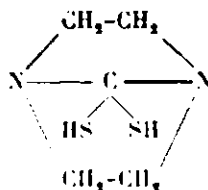
1° *Dithiocarbamate d'aminodiéthylaminoéthane.*

La diamine $(C_2H_5)_2N.CH_2.CH_2.NH_2$ est obtenue en faisant agir la phtalimide potassée sur le diéthylaminochloroéthane, et en saponifiant le produit de condensation par l'acide chlorhydrique 5 N (2) (9).



Le dithiocarbamate fond à 150° en se décomposant.

(*) M. CHARONNAT (Congrès de Rome, juin 1938) admet pour la combinaison du sulfure de carbone et de la pipérazine la formule suivante :



Mais la pipérazine constitue sans doute un cas particulier; ce qui différencie nos dithiocarbamates de métaux comme l'argent et le cuivre, c'est qu'ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique, propriété dont M. Charonnat ne parle pas pour ses complexes thiopipéraziniques, et que la formule qu'il leur attribue rend invraisemblable, alors qu'elle paraît plutôt supposer une certaine solubilité dans les alcalis.

(*) Le pigment respiratoire des mollusques, l'hémocyanine, est un composé de cuivre.

2° Dithiocarbamate de méthylaminodiéthylaminoéthane.

La diamine $(C_2H_5)_2.N.CH_2.CH_2.NHCH_3$ est préparée par action de la monométhylamine sur le diéthylaminochloroéthane; elle bout à 155-160° sous 741 mm. Rendement: 44 0/0 (10),

Titration : P = 0,0610 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 9,4 Trouvé 9,3

Le dithiocarbamate fond à 111-112° en se décomposant.

Dosage S 0/0 (Carius). Cal. (sel interne) 31.12 0/0. Tr. 30 93 0/0.

3° Dithiocarbamate d'aminodiéthylaminopropane.

La base $(C_2H_5)_2.N.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ s'obtient par action de la phthalimide potassée sur le diéthylamino-1 chloro-3 propane. Elle bout à 170-174° sous 751 mm. Le rendement est de 70 0/0 (11) (12).

Titration : P = 0,0534 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 8,19 Trouvé 8,1

Le dithiocarbamate correspondant fond à 150° en se décomposant.

4° Dithiocarbamate de méthylaminodiéthylaminopropane.

On obtient la diamine $(C_2H_5)_2.N.CH_2.CH_2.CH_2.NH.CH_3$ par action de la monométhylamine sur le diéthylamino-1 chloro-3 propane. Eb₁₅ : 66-70°. Rendement 55 0/0.

Titration : P = 0,0739 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 10,20 Trouvé 10,3

Le dithiocarbamate fond à 171-172° en se décomposant. C'est le plus stable de toute la série.

5° Dithiocarbamate de méthylaminodiéthylaminodécane.

La diamine $(C_2H_5)_2.N(CH_2)_{10}.NHCH_3$ est préparée à partir de l'acide sébacique. L'ester méthylique (13) réduit par la méthode de Bouveault et Blanc (14) donne le décanediol-1.10 avec un rendement de 58 0/0. Ce glycol, chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, permet d'obtenir la chlorhydrine (15); on passe ensuite au diéthylamino-10.décanol-1 (16), Eb₁₆ : 178-183°, qui, chauffé avec le chlorure de thionyle, conduit au diéthylamino-1 chloro-10 décane. Eb₁₇ : 173-176°. On obtient enfin le diéthylamino-1 méthylamino-10 décane. Eb₁₆ : 169-173°. Rendement 69 0/0.

Titration : P = 0,1825 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 15,08 Trouvé 15,04

Le dithiocarbamate correspondant fond à 76° en se décomposant. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

6° Dithiocarbamate de diéthylamino-1 diméthyl-2.2 méthylamino-3 propane.

La base se prépare en traitant le diéthylamino-1 diméthyl-2.2 chloro-3 propane par la monométhylamine (11) Eb₁₅ : 76-79°.

Rendement : 57 0/0

Titration : P = 0,0392 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 4,55 Trouvé 4,65

Le dithiocarbamate fond à 85-87° en se décomposant et s'altère en même temps à la température ordinaire.

7° Dithiocarbamate de diéthylamino-2 méthylamino-4 hexane.

La diamine se prépare par action de la monométhylamine sur le diéthylamino-2 chloro-4 hexane. Eb₂₅ ; 104°. Rendement : 48 0/0.

Titration : P = 0,0537 g. CH N/10 Calc. (dichl.) 5,76 Trouvé 5,85

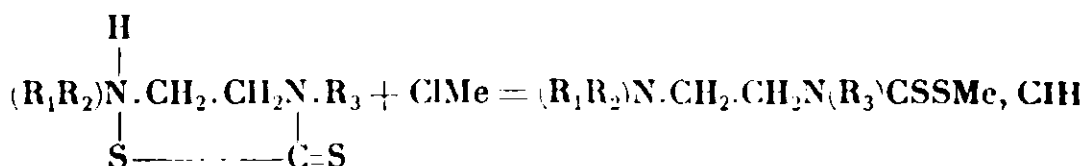
Le dithiocarbamate fond à 150-151° en se décomposant.

Les composés métalliques correspondants ont été étudiés au point de vue solubilité et stabilité. Pour comparer les stabilités relatives des différents sels de métaux lourds, nous avons opéré de la manière suivante : préparer une solution aqueuse 0,2 N de chaque chlorhydrate ; la répartir dans 5 tubes à essais bien fermés ; garder le premier à la glacière, le second à la température normale et à l'obscurité ; maintenir le troisième à la température ordinaire et à la lumière ; placer le quatrième dans une étuve à 40°, et le cinquième dans l'eau bouillante. Noter l'altération de la solution avec le temps ; opérer de la même façon avec des solutions additionnées d'une molécule, puis de trois molécules de CH.

Nous n'avons pas cherché à isoler les composés métalliques à l'état solide, car notre but était surtout d'étudier le rapport entre la stabilité chimique et l'effet physiologique en milieu aqueux.

Les sels alcalins ou les sels d'amine des acides dithiocarbamiques peuvent donner des sels de métaux lourds par double décomposition avec les sels minéraux de ces métaux.

Les dithiocarbamates dérivant de diamines primaires tertiaires (17) sont beaucoup moins stables que ceux dérivant d'amines secondaires tertiaires (17) (18). Les premiers R.NH.CSSMe se décomposent en donnant des sénévols, du sulfure du métal et de l'hydrogène sulfuré. En traitant les sels internes des acides aminodithiocarbamiques par des chlorures de métaux lourds, il y a ouverture de l'anneau et on obtient les chlorhydrates des aminodithiocarbamates très solubles dans l'eau.



Même le chlorure d'argent se dissout dans ces conditions, toutefois le moindre excès de ce chlorure reste indissous, ce qui prouve que ces acides aminodithiocarbamiques sont à l'état cyclisé et possèdent bien la constitution que nous leur assignons. Par contre,

l'anneau ne peut être ouvert par un chlorure alcalin ou alcalino-terreux.

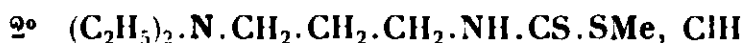
En traitant la solution aqueuse du chlorhydrate par la soude on obtient les aminodithiocarbamates libres qui sont de vraies bases, d'un type nouveau, solubles dans les solvants organiques. Certains sont même solubles dans l'huile. Ces amines libres paraissent être moins stables que les chlorhydrates.

Pour préparer les solutions aqueuses des chlorhydrates d'aminodithiocarbamates, on mélange à sec des quantités équimoléculaires de chlorure métallique et d'acide aminodithiocarbamique; l'addition d'une petite quantité d'eau dégage un peu de chaleur et on obtient une solution claire.

Dérivés d'amines primaires.



Les sels d'argent, de mercure, de plomb, se décomposent avec formation de sulfure après quelques minutes d'abandon à la température ordinaire. Le sel de cuivre reste stable pendant une vingtaine de jours, il donne du sulfure de cuivre par décomposition.



Le sel d'argent est peu stable; après quelques minutes il donne naissance à du sulfure d'argent.

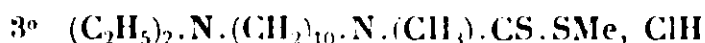
Dérivés d'amines secondaires.



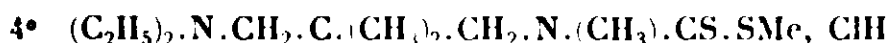
Les sels d'argent, de cuivre, de plomb et de mercure sont très stables à 5° (d'un à six mois), très instables (quelques minutes) à 100°. Le sel de cuivre est le plus stable, comme dans le cas de l'amine primaire.



Nous avons préparé les sels d'argent, de mercure, de cuivre et de plomb. Ils sont encore plus stables que ceux dérivant du diéthylaminométhylaminoéthane.



Les sels d'argent, de mercure et de cuivre sont restés inaltérés depuis plusieurs mois.



Les sels d'argent, de mercure et de cuivre peuvent être conservés plusieurs mois.

5° $(C_2H_5)_2.N.CH.(CH_3).CH_2.CH(C_2H_5).N.(CH_3).CS.SMe, ClH$

Nous avons préparé les sels d'argent, de mercure et de cuivre. Ils sont restés inaltérés depuis dix mois.

On peut donc conclure de ces quelques essais que les aminodithiocarbamates dérivant d'amines primaires sont moins stables que ceux dérivés d'amines secondaires. La stabilité décroît pour les différents métaux dans le sens suivant : cuivre, mercure, argent, plomb. Le cuivre présentant la particularité d'être réduit de l'état bivalent à l'état monovalent.

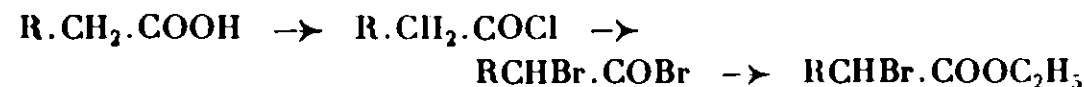
La longueur de la chaîne carbonée située entre les deux fonctions aminées des aminodithiocarbamates dérivés d'amines secondaires influe sur la stabilité de ceux-ci : les dérivés à chaîne éthylique sont moins stables que ceux à chaîne propylique.

A quelques exceptions près, la décomposition des aminodithiocarbamates est en général plus rapide en présence d'acide chlorhydrique libre ; elle se manifeste alors par un dépôt du chlorure métallique, tandis qu'en milieu neutre, c'est le sulfure du métal qui se sépare.

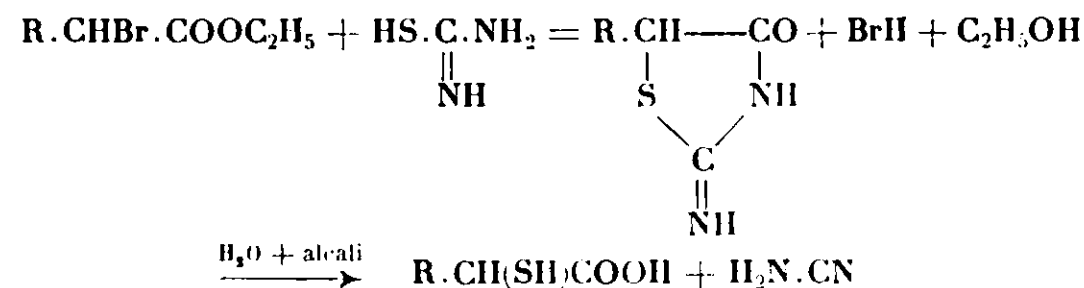
Acides α -thiols $R.CH.(SH).COOH$.

Pour la préparation des α -mercaptoacides, nous avons préféré à la méthode habituelle (action de SiH_4 ou $SHNa$ sur les acides α -halogénés) l'emploi de la thio-urée (19) (20) (21) (22) (23).

On part des esters α -bromés obtenus par bromuration des acides gras :



Les pseudo-thio-hydantoïnes préparées par action de la thio-urée sur les esters α -bromés sont hydrolysées en milieu alcalin.



Pour obtenir les thiohydantoïnes pures, il faut, après recristallisation dans l'alcool, les faire recristalliser dans l'eau ou les faire bouillir avec de l'eau. Le point de fusion qui, après plusieurs recristallisations dans l'alcool restait constant, augmente après ce traitement de près de 10°.

Pour l'hydrolyse, il n'est d'ailleurs pas nécessaire d'avoir un produit très pur. Cette hydrolyse faite par la soude alcoolique en 20 heures (23) peut être obtenue en 3 heures par la soude aqueuse ;

puis, on acidifie au Congo par ClH et on extrait à l'éther l'acide thiol libre. On peut distiller les termes inférieurs sous pression très réduite. Cependant comme les acides thiols sont facilement oxydables, il vaut mieux exécuter l'hydrolyse et la distillation dans une atmosphère d'azote.

Le groupe SH libre peut être dosé par oxydation en disulfure à l'aide d'une quantité connue d'iode, et titrage à l'hyposulfite de l'iode en excès (24) (25).

Le groupe COOH peut être titré alcalimétriquement ; les indicateurs appropriés sont le bleu de bromothymol et le rouge de phénol (26).

Nous avons préparé dans cette série.

1^o Acide α -mercaptobutyrique.

A partir de l'ester α -bromobutyrique et de la thiourée on obtient la 5-éthyl pseudo-thiohydantoïne (F. 196-198°, en se décomposant). L'acide α -mercapto-butyrique bout à 123-128° sous 22 mm.

Dosage : $-\text{SH}$ 96,9 0/0 $-\text{COOH}$ 96,8 0/0

2^o Acide α -mercaptopélargonique.

A partir de l'ester α -bromopélargonique on obtient la 5-heptyl-pseudothiohydantoïne, F. 191°,5. L'hydrolyse donne naissance à l'acide α -mercaptopélargonique $\text{Eb}_{0,88}$: 140-145°, F. 33°.

Dosage : $-\text{SH}$ 97 0/0 $-\text{COOH}$ 98,2 0/0

3^o Acide α -mercaptoundécyclique.

Le chlorure de l'acide undécyclique obtenu par action de Cl_5P sur l'acide undécyclique, bout à 127°,5-132° sous 15-16 mm. Il est bromé, le produit brut est versé dans l'alcool absolu et on obtient l'ester éthylique de l'acide α -bromoundécyclique. Eb_{14} : 155-163°. Cet ester, chauffé avec la thiourée, conduit à la 5-nonyl-pseudothiohydantoïne (F. 182°,5), dont l'hydrolyse nous fournit l'acide α -mercaptoundécyclique. $\text{Eb}_{1,8}$: 165-166°, F. 49-50°.

Dosage : $-\text{SH}$ 97,3 0/0

4^o Acide α -mercaptostéarique.

La 5-hexadécyl-pseudothiohydantoïne fond à 171°,5, et fournit, par hydrolyse, l'acide α -mercaptostéarique. F. 70°,5.

Tous ces acides α -thiols permettent, par leurs deux fonctions acides ($-\text{COOH}$, $-\text{SH}$) la formation de sels doubles ; ceux de l'acide thioglycolique et de l'acide thiolactique sont bien connus, mais ceux des acides thiols supérieurs ont été très peu étudiés.

Pour préparer ces sels, nous avons d'abord dissous le mercapto-acide dans une molécule d'alcali et nous avons introduit ensuite le métal lourd. Celui-ci est alors dissimulé dans l'anion.

Nous avons préparé les sels doubles de sodium et de mercure, d'argent, de cuivre et de plomb de l'acide α -mercaptobutyrique. Ils sont tous très solubles dans l'eau.

Le sel de sodium et de mercure de l'acide mercapto-pélargonique

est soluble ; les sels de sodium et d'argent, de cuivre ou de plomb sont insolubles.

On voit que la solubilité dépend non seulement du radical organique mais aussi du métal dissimulé. Les sels doubles des acides mercaptoundécyclique et mercaptostéarique n'ont pas été préparés étant certainement insolubles dans l'eau. La stabilité de ses sels doubles dépend de la température, de la réaction de la solution et de l'exposition à la lumière,

Le sel d'argent de l'acide α -mercaptobutyrique est le plus stable. Le sel de mercure de l'acide α -mercaptopélargonique résiste deux mois à 20°, plus de 4 mois à 5°.

Les sels de cuivre des thioacides jouissent de propriétés particulières qui sont dignes d'attention. Le métal doit y jouer le rôle de transporteur d'hydrogène, en étant alternativement oxydé et réduit, ce qui catalyse l'oxydation des mercaptoacides en disulfures (27).

Prenons, par exemple, le cas de l'acide mercaptobutyrique : après avoir dissous le thioacide dans la quantité équimoléculaire de soude normale, on ajoute une demi-molécule d'hydroxyde bleu de cuivre. Celui-ci se dissout en donnant d'abord une solution brune (sans doute le sel de cuivre bivalent $R.CH(COONa).S.Cu.S.CH(COONa)R$) qui s'éclaircit et se transforme spontanément en une solution jaune clair (sel cuivreux $R.CH(COONa).S.Cu$) en libérant du disulfure $R.CH(COONa)S.S.CH(COONa).R$; exposée à l'air, cette solution s'oxyde rapidement en brunissant, mais sous l'influence du vide, l'oxygène se dégage en bulles et la solution reprend sa couleur jaune (*).

Les métaux sont moins dissimulés dans la série des acides α -thiols que dans celle des dithiocarbamates ; mais tandis que la stabilité des sels d'argent peut être comparée à celle des dithiocarbamates d'argent, les sels de mercure et de plomb sont moins stables que la plupart des dithiocarbamates correspondants.

Etude physiologique.

Les métaux lourds ont été longtemps employés en chimiothérapie sous forme de sels métalliques car l'activité de ces composés était, croyait-on, fonction de leur ionisation, et les complexes dans lesquels le métal est dissimulé étaient considérés comme très peu actifs.

Fourneau et Melville (28) ont étudié quelques dithiocarbamates de mercure et ont observé que la toxicité de ces composés à métal bien dissimulé était aussi grande que celle des sels minéraux de mercure.

Les toxicités ont été déterminées chez la souris par injection sous cutanée. En comparant les toxicités des complexes avec celles de sels minéraux du même métal, nous avons pu noter que les complexes sont beaucoup plus toxiques, bien que les acides aminodithiocarbamiques eux-mêmes soient relativement peu toxiques.

(*) Le pigment respiratoire des mollusques, l'hémocyanine, est un composé de cuivre.

Les aminodithiocarbamates de cuivre sont de 8 à 17 fois plus toxiques que le chlorure cuivrique. Le cuivre exerce donc ici son activité sous forme de complexe. Le plomb, le mercure et l'argent fournissent les mêmes résultats mais avec des différences de toxicité moins accusées.

Les sels métalliques des acides thiols sont aussi plus toxiques que les sels minéraux correspondants mais l'écart est ici beaucoup moindre entre les toxicités du complexe et du sel minéral (1,5 à 5 fois).

Les résultats obtenus dans ce travail conduisent à une conclusion paradoxale: la toxicité de complexes de métaux lourds paraît dépendre de l'intensité avec laquelle le métal est dissimulé, les complexes les plus forts étant les plus toxiques.

Ceci nous avait amenés à penser que le métal introduit dans l'organisme sous forme dissimulée, ne s'éliminait pas aussi rapidement qu'introduit sous forme ionisable, mais des dosages de cuivre dans l'urine des lapins traités ont montré que l'élimination est aussi rapide dans les deux cas. La forte toxicité des sels de métaux lourds des acides dithiocarbamiques ne s'explique donc pas par une rétention du métal dans l'organisme.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 1872, 5, 241.
- (2) RISTENPART, *Ber.*, 1896, 29, 2527.
- (3) SCHACHT, *Arch. Pharm.*, 1897, 235, 461.
- (4) E. STRACK, *Z. phys. Chem.*, 1929, 180, 198.
- (5) L. ZAKLOVA, *Coll. Trav. Chim. Tchechoslov.*, 1930, 2, 180.
- (6) SCHMIDT et WICHMANN, *Ber.*, 1891, 24, 3243.
- (7) L. ORTHNER, *A.*, 1927, 456, 225.
- (8) TOPTSCHIJEW *G.*, 1935, 65, 317.
- (9) COHEN, COOPER et MARSHALL, *Proc. Roy. Soc. [B]*, 1931, 108, 130.
- (10) I. G. FAREENIND, *E. P.* 304.280 *Zentr.*, 1930, II, 626.
- (11) E. FOURNEAU, M. et M^{re} J. TRÉFOUËL, D. BOVET et M^{re} G. BENOIT, *Ann. Inst. Past.*, 1931, 46, 516.
- (12) MAGIDSON et STRUKOW, *Arch. Pharm.*, 1933, 271, 569.
- (13) NEISON, *Soc.*, 1876, 29, 315.
- (14) BOUVEAULT et BLANC, *C. R.*, 1903, 137, 329.
- (15) ALBERTI et SMIECINSZEWSKI, *M.*, 1906, 27, 411.
- (16) BOOTS, *Pure Drug Co Ltd. E. P.* 402.159, *Zentr.*, 1934, I, 2005.
- (17) M. DELÉPINE, *C. R.*, 1907, 144, 1125; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1908, 3, 643; *C. R.* 1908, 146, 981.
- (18) WHITEY et MATHESON, *Proc. Trans. Roy. Soc. Canada* (3), 18, Sect. 3, 111, *Zentr.*, 1925, I, 1290.
- (19) MALY, *A.*, 1873, 168, 133.
- (20) VOLHARD, *A.*, 1873, 166, 383.
- (21) P. CLAESON, *Ber.*, 1877, 10, 1346.
- (22) ANDREASCH, *M.*, 1887, 8, 424.
- (23) NICOLET et BATE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 2064.
- (24) KLASON et KARLSON, *Ber.*, 1906, 39, 740.
- (25) LUCAS et KING, *Biochem. J.*, 1932, 26, 2076; *Zentr.*, 1933, II, 2862.
- (26) E. LARSON, *Z. Ann. Chem.*, 1930, 79, 170.
- (27) D. C. HARRISON, *Biochem. J.*, 1927, 21, 335; *Zentr.*, 1927, II, 396.
- (28) E. FOURNEAU et K. I. MELVILLE, *J. Pharmacol.*, 1931, 41, 21 et 47.

N° 49. — Sur l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4; par Al. SILBERG.

(21.11.1938)

Dans ce mémoire on étudie l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) et on constate que celui-ci ainsi que son éther éthylique présente des phénomènes de polymorphisme.

On observe encore que par chauffage de cet acide au delà de son point de fusion il se decarboxyle; il résulte la méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine (III), dont le picrate présente deux formes: l'une rouge, l'autre jaune.

Par traitement de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) avec du chlorure de thionyle dans un tube scellé à 130-140° on obtient le chlorure de l'acide trichlor-méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4, lequel traité avec une solution de HONa à la température ambiante, donne l'acide trichlor méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (IV); avec NH_3 aqueux forme l'amide de cet acide; et par traitement avec de l'alcool absolu à l'ébullition on obtient son éther éthylique.

On fait de même la preuve de la constitution de cet acide trihalogéné, car son amide avec une solution alcoolique de HONa à l'ébullition ce qui donne l'acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 (VI).

Nous avons démontré dans un mémoire antérieur (1) que les dérivés formylés des amines aromatiques qui ont la position ortho libre se condensent avec l'acide pyruvique après une préalable hydrolyse du radical formyle et engendrent des acides méthyl-2-cinconiniques.

Parmi les acides étudiés dans ce mémoire on a mentionné aussi l'acide *méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4* (I) dont l'étude plus approfondie fait l'objet du présent mémoire.

1° L'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) obtenu pour la première fois par nous (1), a été obtenu par synthèse, maintenant toujours par nous, par la méthode de Doebner (2) appliquée par l'auteur dans le cas de l'acide méthyl-2-benzo-5.6-quinoléine-carbonique-4 (II), c'est-à-dire par condensation de l' α -naphylamine avec l'acide pyruvique, soit en solution étherée, soit en solution alcoolique absolue. On obtient dans ce cas un acide qui après plusieurs recristallisations dans l'alcool, l'acide acétique, l'acétone diluée ou le benzène a un point de fusion imprécis (228-235°).

(Dans le mémoire précédent nous avons indiqué pour cet acide F. 246°. Nous observons que nous n'avons réussi d'atteindre un tel degré de pureté qu'une seule fois.)

Observé au microscope nous avons pu déceler deux types de

(1) Ce Bull. (5), 1936, 3, 1767.

(2) Ber., 27, 2020.

cristaux (polymorphisme) mais nous n'avons pas réussi à les isoler par les moyens usuels.

L'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) traité avec le ClH concentré engendre un chlorhydrate jaune instable qui en contact avec de l'eau se décompose en régénérant l'acide (I).

2° L'éther éthylique de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 a été obtenu par éthérisation avec de l'alcool éthylique absolu saturé avec ClH . L'éther obtenu est aussi formé par deux formes cristallines (polymorphes), l'une aciculaire et l'autre en petits prismes et qui, par recristallisations successives dans l'alcool éthylique, ont été séparés partiellement, car les cristaux prismatiques déposent les premiers et ont F. 83-85°, tandis que la forme aciculaire dépose plus difficilement F. 88-90°. L'analyse élémentaire indique l'identité des deux formes (polymorphes).

Pour établir l'identité des acides (I) obtenus soit d'après la méthode de Doebner (*l. c.*) soit d'après la nôtre (*l. c.*) on a effectué la synthèse du même éther éthylique et on a obtenu toujours les deux formes des éthers décrits plus haut. Nous observons cependant que les éthers obtenus à partir de l'acide (I) obtenu de synthèse d'après notre méthode fond 1-2° plus bas que les éthers obtenus à partir de l'acide obtenu par la méthode de Doebner. Cependant l'épreuve des mélanges ne donne aucune dépression.

3° Par chauffage de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) au delà de son point de fusion, il se décarboxyle et engendre la méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine (III). La décarboxylation s'effectue plus commodément à partir de son sel de baryum. La base (III) qui distille est huileuse et après environ un mois on a observé la formation de cristaux qui se résorbent très facilement en une masse huileuse. Nous avons essayé de faire la synthèse de cette base (III) directement d'après la méthode de Doebner (3) par condensation de l' α -naphtylamine avec la *p*-aldéhyde en présence de ClH concentré, en tube scellé à 100-110°. On a obtenu avec un petit rendement un produit huileux ayant une odeur identique à la base (III). Avec l'acide picrique ces substances engendrent le même picrate; F. 187-188°.

Nous avons constaté aussi que ce picrate (187-188°) est formé en réalité par un mélange de deux formes : l'une rougeâtre et l'autre jaune, qu'on peut séparer par recristallisations fractionnées. Il est intéressant d'observer que si l'on distille le sel d'argent de l'acide, la base obtenue engendre une grande quantité de picrate rougeâtre. Nous avons observé aussi que les solutions concentrées favorisent la formation du picrate rougeâtre, tandis que les solutions diluées engendrent la forme jaune. La forme rougeâtre, peu avant la fusion, devient jaune, tandis que le picrate jaune vire vers le rouge.

4° Le comportement de l'acide (I) envers le chlorure de thionyle est très caractéristique. A froid et même par chauffage au bain-marie, l'acide ne réagit pas avec le chlorure de thionyle pour donner le chlorure d'acide respectif, car il se forme seulement un chlorhydrate de cet acide, insoluble dans le chlorure de thionyle.

Cependant si la réaction s'effectue en tube scellé à 110° pendant 3 heures, l'acide passe en solution et par enlèvement de l'excès de chlorure de thionyle il reste dans le tube une masse cristalline, qui se comporte comme le chlorure d'un acide trichloré car *a*) avec NH_3 aqueux 25 0/0 donne une substance F. 202° et qui d'après les données analytiques et les comportements chimiques est identifiée comme une amide d'un acide trichloré. (V).

b) Par traitement de ce chlorure avec une solution de HONa 20 0/0 à froid, on obtient un acide qui est recristallisé dans l'acide acétique glacial, F. 240°. Cet acide est faiblement coloré en jaune verdâtre et l'analyse élémentaire correspond pour la formule de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4-trichloré. (IV).

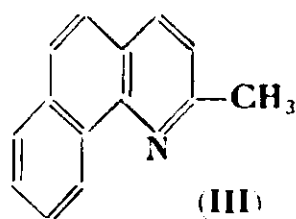
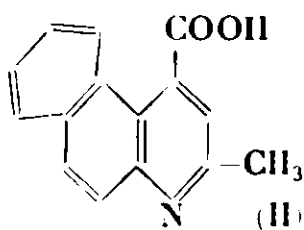
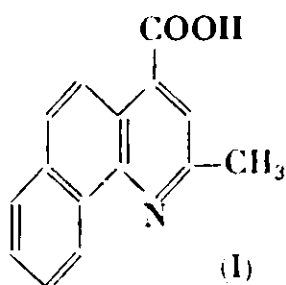
c) Le chlorure d'acide obtenu plus haut par ébullition avec de l'alcool éthylique absolu, engendre l'éther de l'acide trichloro méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4. F. 145°.

Quant à la position des trois atomes d'halogène dans les acides décrits plus haut, nous avons pu déterminer qu'ils sont greffés sur un même atome de carbone d'un radical méthylique.

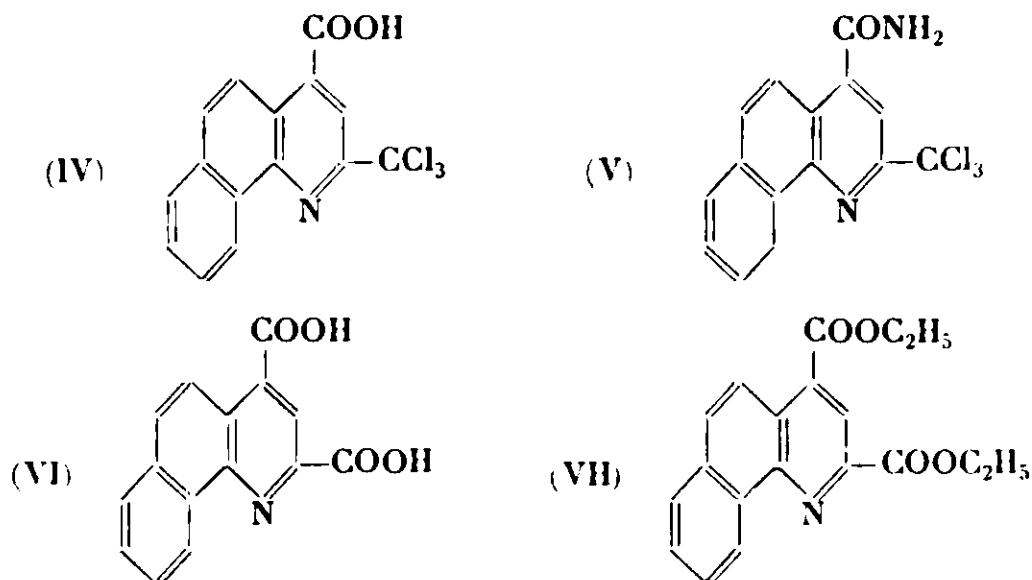
En effet par hydrolyse de l'amide avec HOK 10 0/0, on obtient comme produit principal un acide dicarboxylé, F. 263-264°, dont les analyses correspondent à la formule (VI). Cet acide a été obtenu par synthèse la première fois par Doebner et Peters (4). En répétant la synthèse de Doebner et en comparant l'acide obtenu dans cette synthèse avec l'acide obtenu dans notre méthode nous avons pu constater une parfaite identité des produits en remarquant que le point de fusion n'est pas 279° indiqué par Doebner et Peters (*loc. cit.*) mais 269° et qu'en général d'après notre méthode on obtient un produit dont le point de fusion est de 5-6° plus bas que celui obtenu dans la synthèse de Doebner.

L'épreuve des mélanges ne montre aucune dépression. A partir de cet acide (VI) obtenu par ces deux synthèses nous avons préparé les éthers éthyliques par l'intermédiaire des chlorures d'acides respectifs. On obtient les mêmes éthers qui ne diffèrent par les points de fusion que de 1 à 2° et dont l'épreuve des mélanges ne montre pas de dépression. Il en résulte donc pour le dérivé trichloré la formule (IV).

Des recherches sont en cours pour vérifier la généralité de cette chloruration dans la chaîne latérale.



(4) *Ber.*, 23, 1234.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide méthyl-2 benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) $C_{15}H_{11}O_2N$.

A une solution de 2 g. d' α -naphtylamine dans 20 cm³ d'alcool éthylique absolu, on ajoute 2,5 g. d'acide pyruvique et l'on porte à l'ébullition trois heures. On laisse ensuite en repos 24-48 heures. Il dépose la plupart de la substance qu'on filtre et l'on obtient de la sorte 2,2 g. de produit brut, qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool éthylique. On peut recristalliser aussi dans l'acide acétique, acétone diluée, benzène. F. 228-235°.

$C_{15}H_{11}O_2N$ Calc. C 75,95 H 4,64 N 5,91 Tr. C 75,88 H 5,00 N 6,03

Observation. — La réaction a la même allure si au lieu d'alcool éthylique absolu, on emploie de l'éther éthylique (à la température ambiante 48 heures).

Éther éthylique de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4. $C_{17}H_{15}O_2N$.

On met en suspension 3 g. d'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I) dans 50 cm³ d'alcool éthylique saturé, à froid, avec un courant de ClH gazeux. On laisse en repos un mois. On filtre; il reste sur le filtre une substance cristalline (A) formée d'un mélange de chlorhydrate d'acide et chlorhydrate d'éther de l'acide.

La solution alcoolique chlorhydrique filtrée est évaporée, diluée avec de l'eau et alcalinisée avec de l'ammoniaque. Il précipite une partie d'éther qui est filtrée.

La substance cristalline (A) est mise en suspension dans 50 cm³ d'eau, agitée énergiquement avec une baguette et on filtre. La solution filtrée est traitée avec un excès d'ammoniaque et laissée en repos 24 heures. Il dépose une nouvelle quantité d'éther.

La substance restée sur le filtre est mise en suspension dans

20-30 cm³ d'eau et traitée avec un peu d'ammoniaque dilué. L'acide passe en solution tandis que l'éther de l'acide reste sur le filtre.

Les trois portions de l'éther sont réunies et recristallisées dans l'alcool dilué. Il dépose d'abord une forme cristalline (prismatique), cristaux qui forment une croûte sur les parois du vase et ensuite une forme aciculaire qui nage dans la solution, de sorte que la séparation mécanique de ces deux formes est assez facile. La forme cristalline compacte F. 85-87° et la forme cristalline aciculaire F. 88-90°.

C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N.....	Calc.	C 76,98	H 5,66	N 5,53
Portion aciculaire.....	Tr.	76,68	5,95	5,58
Portion prismatique...		76,93	6,32	5,57

Sel de baryum de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I).

A une solution de 0,5 g. méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 dans 10 cm³ d'ammoniaque dilué, on ajoute un excès de chlorure de baryum dilué. On filtre, lave avec un peu d'eau. La substance est blanche ayant un aspect casécux.

Sel d'ammonium de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I).

Une certaine quantité d'acide finement divisé est traitée avec 2-3 cm³ ammoniaque aqueux concentré. Le sel d'ammoniaque formé dans ces conditions reste insoluble. Avec une baguette on désagrège les conglomerats; on filtre. Le sel obtenu bien séché dans un dessiccateur sur Cl₂Ca *in vacuum* a une couleur blanc gris et une odeur agréable.

Sel d'argent de l'acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (I).

1 g. de sel d'ammonium, bien séché, est dissous dans 10-20 cm³ d'eau distillée et bien désagrégé avec une baguette. Le sel d'ammonium frais est facilement soluble dans l'eau. A la solution claire du sel d'ammonium on ajoute une solution de nitrate d'argent. Celui-ci est blanc; séché, il a un aspect soyeux, sensible à la lumière. Lavé sur le filtre avec de l'eau ou l'alcool éthylique il s'hydrolyse partiellement. Chauffé sur la lame de platine il se décompose avec une odeur agréable.

Méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine (III) C₁₇H₁₁N.

2 g. de sel de baryum de l'acide (I) bien desséché, sont introduits dans un tube difficilement fusible, fermé à un côté, long de près de 25 cm. et avec un diamètre de 2 cm. On chauffe à l'aide d'un

bec de gaz la substance qui se décompose et laisse distiller un produit huileux. On extrait ce produit à l'aide de l'éther acétique qu'on évapore ensuite sur le bain-marie. Ce produit huileux laissé dans une capsule au contact de l'air, pendant un mois, a une tendance à la cristallisation, mais les cristaux formés disparaissent par simple touche à la main.

Observation. — On peut obtenir aussi la méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine à partir du sel d'argent, en procédant de la même manière que dans le cas du sel de baryum. Pour la purifier on procède ainsi : la base est dissoute dans l'éther acétique; on filtre jusqu'à ce que la solution soit claire. On distille l'éther acétique et on dissout de nouveau la base dans l'alcool; on filtre la solution alcoolique et par évaporation de l'alcool au bain-marie, on obtient la base pure.

*Picrate de la méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine,
obtenu par le sel de baryum $C_{20}H_{14}O_7N_4$.*

1 g. de méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine est dissous dans 30-40 cm³ d'alcool éthylique. On fractionne par précipitation avec une solution alcoolique un peu concentrée d'acide picrique. Au commencement des portions impures déposent, qui contiennent un picrate d'une teinte foncée. On précipite de la même manière deux ou trois fois; on introduit dans la solution alcoolique restante de la base une petite quantité d'acide picrique solide (ca. 0,05 g.). On obtient ainsi un picrate jaune clair qui est recristallisé dans l'alcool éthylique, F. 185-186°. Pendant le chauffage la couleur du picrate vire vers le rouge, pour devenir rouge noir au moment de la fusion.

$C_{20}H_{14}O_7N_4$ Calc. C 56,87 H 3,31 N 13,27 Tr. C 56,94 H 3,56 N 13,40

Observation. — On procède de la même manière pour obtenir le picrate de la base méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine préparée à partir du sel d'argent. Le picrate obtenu recristallisé dans l'alcool a une couleur presque rouge, F. 186-187°. Au fur et à mesure qu'on le chauffe la couleur s'éclaircit, virant vers le jaune; la substance fondue est rouge noir, tout comme dans le cas précédent. L'épreuve des mélanges avec le picrate de la base obtenue du sel d'argent, ne donne aucune dépression :

$C_{20}H_{14}O_7N_4$ Calc. C 56,87 H 3,31 N 13,27 Tr. C 57,23 H 3,54 N 13,00

*Chlorure de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-
carbonique-4-.*

3 g. acide méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (1) sont traités dans un tube scellé avec 10-15 cm³ de chlorure de thionyle, pendant trois heures à 110°, à l'ouverture du tube on observe un abondant dégagement de ClH, la substance étant dissoute dans le chlorure de thionyle. On élimine l'excès du chlorure de thionyle et il reste une masse cristalline (cristaux aciculaires jaune vert) qui, par recristallisation fractionnée dans benzène-benzine, donnent

F. 162-161°. Les données analytiques sur l'halogène ne sont pas concordantes, ce qui nous fait supposer que la substance n'est pas parfaitement pure.

(La substance est assez stable envers l'eau.)

Acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (IV)
 $C_{15}H_8O_2NCl_3$.

1 g. de chlorure de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine carbonique-4 est traité avec une solution de HONa 10 0/0 à la température ambiante pendant 4 heures. Une petite quantité de substance passe en solution. On filtre et la masse qui reste sur le filtre est recristallisée dans l'acide acétique glacial. F. 240°. Poudre cristalline jaune verdâtre, soluble dans les alcalis par faible chauffage.

$C_{15}H_8O_2NCl_3$	Calc.	C 52.86	H 2.34	N 4.11	Cl 31.28
	Tr.	52.36	2.32	4.42	31.60

Ether éthylique de l'acide trichlorométhyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4.

0,5 g. de chlorure de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 sont mis à bouillir 15 minutes dans 20 cm³ alcool absolu. La substance passe en solution. On filtre à chaud, pour enlever les impuretés et de la solution refroidie se sépare l'éther. Pour la purifier, on dissout la substance dans l'éther éthylique, on filtre et après l'évaporation de l'éther on recristallise dans l'alcool éthylique. F. 145°.

$C_{17}H_{12}O_2NCl_3$	Calc.	Cl 28.90	Tr.	Cl 29.01
------------------------	-------	----------	-----	----------

Amide de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 (V) $C_{15}H_9ON_2Cl_3$.

1 g. de chlorure de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 est traité avec un excès d'ammoniaque aqueux 25 0/0. La réaction est énergique et si l'on a soin de broyer les boules formées, elle est terminée en 10 minutes, après quoi on filtre, lave avec de l'eau et recristallise dans l'alcool éthylique de la manière suivante : on extrait d'abord à l'ébullition la substance avec de l'alcool. L'amide se dissout et il reste une substance insoluble dans l'alcool éthylique (F. > 300°).

La solution alcoolique qui contient l'amide laissée en repos 24 heures, laisse déposer encore une certaine quantité de produit secondaire (F. 300°). On filtre. On précipite l'amide, fractionne par addition d'eau. Les portions d'amide fractionnées sont recristallisées dans l'alcool éthylique dilué. F. 202°. Substance cristalline, faiblement jaune.

$C_{15}H_9ON_2Cl_3$	Calc.	C 53.02	H 2.65	N 8.24	Cl 31.37
	Tr.	53.20	2.89	8.45	30.86

Acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 $C_{15}H_9O_4N$ (VI).

1,7 g. d'amide de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 sont mis en suspension dans 10 cm³ de HONa 20 0/0 et 15 cm³ d'alcool éthylique 96 0/0. On chauffe avec précaution jusqu'à l'ébullition. Au fur et à mesure que la solution s'échauffe, la substance se dissout et la solution se colore en rouge. Lorsque toute la substance est passée en solution, on continue l'ébullition encore 1/2 heure. Ensuite, on laisse refroidir et dilue avec 200 cm³ d'eau. Il dépose d'abord une substance huileuse (A) qui se durcit rapidement. On filtre et la solution filtrée, claire, est acidulée avec ClH. Il précipite l'acide (VI) qu'on recristallise plusieurs fois dans l'alcool éthylique 96 0/0. La substance pure est jaune vert, F. 262-263°, avec décomposition. L'épreuve du mélange avec l'acide préparé d'après la méthode de Doebner (4) ne donne pas de dépression (F. 263-264°).

La substance huileuse (A) insoluble dans l'ammoniaque, étant hydrolysée de nouveau dans les conditions décrites ci-dessus engendre une nouvelle quantité d'acide.

$C_{15}H_9O_4N$	Calc.	C 67,42	H 3,37	N 5,24	Tr.	67,27	H 3,57	N 5,49
-----------------	-------	---------	--------	--------	-----	-------	--------	--------

Essais pour l'obtention de l'acide triéthanoxy-méthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4.

On prépare une solution d'alcoolate de sodium étherée à partir de 15 cm³ d'éther éthylique, 0,2 g. Na métallique et 2-3 cm³ d'alcool absolu. On introduit dans cette solution 0,3 g. de chlorure de l'acide trichlorméthyl-2-benzo-7.8-quinoléine-carbonique-4 en agitant continuellement, on laisse à la température ambiante 24 heures et après ce laps de temps on fait bouillir 1 heure. On laisse ensuite refroidir et filtre. Pour la séparation des substances on a procédé de la manière suivante :

a) La substance qui reste sur le filtre est dissoute dans l'eau et à cette solution on ajoute 2-3 gouttes de ClH concentré. Il précipite une substance qui, recristallisée dans l'alcool dilué, F. 259°.

Les comportements physico-chimiques ainsi que l'épreuve du mélange indique qu'il s'agit de l'acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 (VI).

b) Par évaporation de la solution étherée obtenue plus haut, il dépose une substance qui se dissout dans l'eau (à part une petite quantité (A) et de cette solution aqueuse, par addition d'acide chlorhydrique dépose toujours l'acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 qui, par recristallisation dans l'alcool éthylique, donne 96 0/0 F. 260°. Aucune dépression avec l'acide obtenu dans l'opération précédente (a).

La substance (A) qui ne s'est pas dissoute dans l'eau, recristallisée dans l'alcool éthylique donne F. 260°. Nous ne pouvons cependant pas affirmer qu'il s'agit toujours de l'acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4, car l'épreuve de mélange de cet acide avec

l'acide préparé d'après la méthode de Doebner donne une faible dépression (252-253°).

Observation. — Pour établir sans ambiguïté l'identité des acides benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 préparés d'après notre méthode et celle de Doebner nous avons tenté de préparer et de comparer les éthers éthyliques respectifs.

Diéther éthylique de l'acide benzo-7.8-quinoléine-carbonique-2.4 (VII).

0,5 g. de l'acide benzo-7.8-quinoléine-dicarbonique-2.4 obtenu d'après la méthode de Doebner (4) est chauffé dans un tube de Carius à 130° pendant 3 heures, avec 5 cm³ de chlorure de thionyle. On enlève l'excès de chlorure de thionyle par évaporation sous pression réduite et le dichlorure de l'acide formé est porté à l'ébullition avec 10 cm³ d'alcool éthylique absolu, jusqu'à dissolution complète (ca. 10 minutes). On filtre et de la solution alcoolique par addition d'eau précipite le diéther (VII).

On le recristallise dans l'alcool dilué. F. 100-102°. (On peut faire la recristallisation aussi dans la benzine.)

On procède exactement de la même manière dans le cas de l'acide (VI) obtenu par hydrolyse de l'amide (V) mais la purification du diéther dans ce cas est plus difficile. On peut procéder pour la purification de cette manière : on recristallise d'abord la masse brute dans l'alcool éthylique dilué, on dissout ensuite la substance obtenue dans l'éther éthylique, on filtre, évapore l'éther et recristallise la masse qui reste dans l'alcool éthylique dilué. (Au lieu d'éther on peut employer aussi la benzine.) On obtient de la sorte un éther F. 96-98° qui ne donne aucune dépression avec le diéther de l'acide de Doebner obtenu dans l'opération précédente.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'Université de Cluj. Roumanie.)

**N° 50. — Dosage colorimétrique des nitrates dans les eaux ;
par H. CARON et D. RAQUET.**

(25.11.1938.)

Pour la détermination colorimétrique des nitrates dans les eaux nous avons conseillé (1) de remplacer le réactif sulfophénique de la méthode de Grandval et Lajoux par un réactif sulfosalicylique qui a, sur le précédent, divers avantages, notamment ceux de fournir des colorations plus intenses, une échelle de teintes plus étendue et d'éviter l'influence fâcheuse des chlorures.

Le mode opératoire indiqué est le suivant : évaporer au B.-M. 10 cm³ d'eau additionnés de 1 cm³ (2) d'une solution de salicylate de

(1) *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 1021 et 1025.

(2) Dose suffisante pour des teneurs en NO₃H ne dépassant pas 0,2 g. par litre.

sodium à 1 0/0, renfermant 0,1 0/0 d'acide salicylique pour en assurer la conservation. Au résidu sec obtenu, refroidi sous un dessiccateur, ajouter 1 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis après mélange, 10 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ d'alcali. Comparer la coloration obtenue avec une gamme de teintes préparée dans les mêmes conditions en utilisant des solutions titrées de nitrate de potassium.

L'acide sulfosalicylique étant ainsi produit au moment de l'emploi n'est pas sujet à des variations de composition, ce qu'on a reproché avec raison au réactif sulfophénique qui, de ce fait, donne des colorations diverses pour une même quantité de nitrate, selon qu'il a été préparé plus ou moins récemment. •

Ces variations de composition et leurs conséquences ont été étudiées par divers auteurs, en particulier par E. M. Chamot, D. S. Pratt et H. W. Rodfield (3).

Le réactif sulfophénique préparé en faisant dissoudre à froid le phénol dans l'acide sulfurique renferme en général un mélange des acides ortho et parasulfoniques et quelques acides disulfoniques, la quantité de ces derniers augmentant avec l'âge du réactif, la température de préparation et si on utilise le réactif à chaud ; or les acides monosulfoniques donnent avec les nitrates des teintes un peu verdâtres alors qu'elles sont jaunes avec les acides disulfoniques. C'est pourquoi les auteurs précités ont préconisé un réactif ne renfermant que de l'acide di-sulfonique et préparé comme suit : dissoudre 25 g. de phénol blanc pur dans 150 cm³ d'acide sulfurique pur concentré, ajouter 75 cm³ d'acide sulfurique fumant (13 0/0 de SO₃), agiter fortement et chauffer pendant deux heures au voisinage de 100°.

Ils conseillent d'autre part d'utiliser la potasse comme alcali et de comparer les colorations avec des solutions de nitrophénoldisulfonate tripotassique.

En procédant de cette façon, ces auteurs ont étudié les principales causes qui pouvaient influencer la réaction et modifier les teintes fournies.

Le Codex de 1937 ayant adopté le réactif sulfosalicylique pour titrer les nitrates dans les eaux, nous avons voulu également examiner si les divers produits rencontrés habituellement dans les eaux destinées à l'alimentation étaient susceptibles d'altérer les résultats de cette méthode colorimétrique dans de notables proportions.

Tous nos essais ont été effectués comparativement avec une échelle préparée à l'aide de liqueurs titrées de nitrate de potassium, échelle parfaitement stable, même après un an de conservation à la lumière.

Il est évident que cette façon de procéder ne donne pas une grande précision en valeur absolue, mais elle est très suffisante pour l'examen des eaux potables, les chiffres limites adoptés n'étant pas du reste identiques suivant les auteurs.

Indiquons tout d'abord que pour des teneurs en NO₃H allant de

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, 33, 366.

0,2 g. à 0,0005 g. par litre, limites entre lesquelles la gamme colorimétrique est pratiquement utilisable avec le mode opératoire indiqué, les colorations obtenues sont proportionnelles aux quantités de nitrate mises en œuvre, ainsi, par exemple, les solutions jaunes produites par une liqueur à 0,2 g. de NO_3H par litre étendues de 4 et 9 volumes d'eau distillée sont sensiblement identiques à celles fournies par des liqueurs nitriques 5 et 10 fois plus faibles.

Influence du temps de contact du résidu sec avec l'acide et de la température. — Des essais effectués en mettant le résidu de l'évaporation en contact avec l'acide sulfurique au moins une minute à froid, temps minimum d'ailleurs pour mélanger intimement, ou une demi-heure à froid ou encore une demi-heure au B.-M. bouillant donnent les mêmes résultats.

Il importe toutefois d'observer les colorations obtenues par addition d'alcali après refroidissement, les teintes des liqueurs chaudes étant généralement un peu plus fortes que celles présentées à la température ordinaire.

Influence de la nature de l'alcali employé. — La soude est recommandable; elle est moins susceptible que la potasse de donner lieu à des cristallisations de sulfate à la température ordinaire des laboratoires et elle fournit des colorations plus intenses que l'ammoniaque sans crainte d'atténuation des teintes par évaporation de l'excès d'alcali, comme cela peut se produire avec ce dernier réactif si l'on ne conserve pas les liqueurs colorées en tubes bouchés.

Toutefois, il est indispensable d'utiliser une solution de soude pure, la lessive de soude ordinaire pouvant occasionner des troubles ou des dépôts colorés.

Nous avons employé pour tous nos essais 10 cm³ d'une solution aqueuse de soude pure à 40 g. dans 250 cm³, ce qui représente un léger excès d'alcali sur la quantité nécessaire pour neutraliser 1 cm³ d'acide sulfurique concentré.

Influence des matières organiques. — Les essais ont porté sur des solutions titrées de nitrate de potassium additionnées de quantités déterminées d'urine ou de sérum sanguin. Il en est résulté que si on ne dépasse pas une dose en nitrate de 0,10 g. par litre, exprimée en NO_3H , donc double de celle admise par le Comité consultatif d'hygiène comme limite de potabilité, des quantités de matières organiques allant jusqu'à 125 mg. par litre, exprimées en oxygène emprunté au permanganate en milieu acide, n'ont guère d'influence.

À partir de 0,2 g. de NO_3H par litre et au delà de la dose de matières organiques habituellement tolérée, 4 mg. en oxygène, il se produit une accentuation des teintes.

Influence des chlorures. — Ainsi qu'il a été démontré dans un précédent travail (4) cette influence est nulle à condition que le résidu d'évaporation soit refroidi à l'abri de l'humidité. Une fixation d'eau atténuerait les teintes.

Influence des carbonates. — Pour juger l'action de ce facteur, des

(4) Bull. Soc. Chim. 1910, 7, 1023.

solutions titrées de nitrate ont été additionnées de proportions diverses de bicarbonate de sodium ou de bicarbonate de calcium. Ces essais ont permis de conclure que pour des doses de nitrate inférieures à 0,2 g. de NO_3H par litre, des quantités de carbonate acide de sodium allant jusqu'à 5 g. par litre ou de carbonate acide de calcium en solution saturée n'exerçaient pas d'influence. Pour des teneurs en NO_3H supérieures à 0,2 g. pour 1000, il y aurait augmentation des teintes.

Influence du fer. — Pour des doses de nitrate inférieures à 0,2 g. par litre en NO_3H , des teneurs en fer atteignant même un centigramme par litre, ne modifient pas les teintes obtenues, lorsqu'on les examine après refroidissement et dépôt de l'hydrate ferrique formé.

Contrairement à ce qu'on aurait pu craindre le réactif sulfosalicylique peut être utilisé en présence de fer, la coloration violette des résidus secs disparaissant lors de l'addition de l'acide sulfurique.

Influence des nitrites. — Les solutions de nitrites traitées par le réactif sulfosalicylique dans les conditions indiquées précédemment pour la détermination des nitrates, fournissent également des colorations jaunes. En l'absence de nitrates ils pourraient donc être dosés par ce réactif en opérant par comparaison avec des liqueurs types de nitrites. On peut dresser une échelle de teintes avec des solutions renfermant de 2 g. à 0,02 g. de NO_2H par litre. Les colorations obtenues sont en moyenne 7 fois plus faibles que celles données par d'égales doses de NO_3H .

Un réactif acétosalicylique est sans action sur les nitrites ; par contre un réactif acétophénique est utilisable, du moins pour des solutions renfermant au plus 0,1 g. de NO_2H par litre (au delà de cette dose il y a production de teintes brunes) et les colorations produites sont plus fortes que celles obtenues avec le réactif sulfosalicylique.

Dans le cas de mélange on peut donc doser les nitrites par le réactif acétophénique sans action sur les nitrates, puis évaluer l'ensemble nitrites et nitrates par le réactif sulfosalicylique ; ce dernier résultat, exprimé en nitrates, diminué du septième des nitrites trouvés par le réactif acétophénique donnera très approximativement la richesse en nitrates.

On voit d'après cela que les nitrites n'ont d'influence appréciable que lorsque leur proportion est forte et celle des nitrates faible : ainsi une solution qui paraîtrait contenir 0,05 g. de NO_3H par litre en présence de 0,07 g. de NO_2H ne renfermerait en réalité que 0,04 g. de NO_3H .

Influence des sulfures. — Pour des doses de sulfures ne dépassant pas 0,01 g. par litre en SH_2 , l'influence est pratiquement nulle ; les colorations fournies par des solutions de nitrates renfermant de 0,01 g. à 0,20 g. de NO_3H ne sont guère altérées. Au delà de 0,01 g. de SH_2 les teintes se trouvent affaiblies et d'autant plus que la proportion de sulfures est plus grande.

Conclusions. — De ces essais il résulte que les substances se rencontrant ordinairement dans les eaux, lorsqu'elles ne s'y trou-

vent pas en proportions importantes, n'influencent pas sensiblement le dosage colorimétrique des nitrates par le réactif sulfosalicylique, que nous conseillons de pratiquer dans les conditions suivantes :

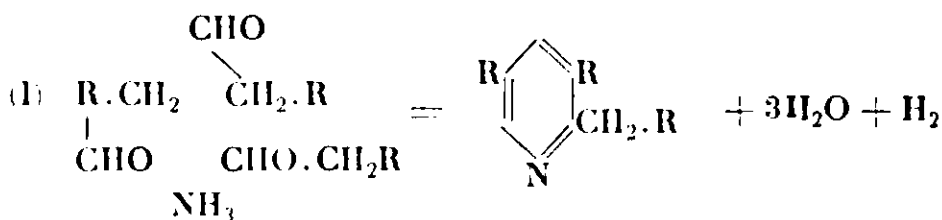
Evaporer au B.-M. 10 cm³ d'eau additionnés de 1 cm³ de solution renfermant 1 0/0 de salicylate de sodium et 0,1 0/0 d'acide salicylique. Au résidu sec, refroidi sous un dessiccateur, ajouter 1 cm³ d'acide sulfurique pur concentré, mélanger intimement 1 à 2 minutes, puis ajouter 10 cm³ d'eau distillée et 10 cm³ de solution aqueuse de soude pure à 40 g. dans 250 cm³. Après refroidissement, comparer la teinte obtenue avec celles d'une gamme préparée dans les mêmes conditions en utilisant des liqueurs titrées de NO₃K.

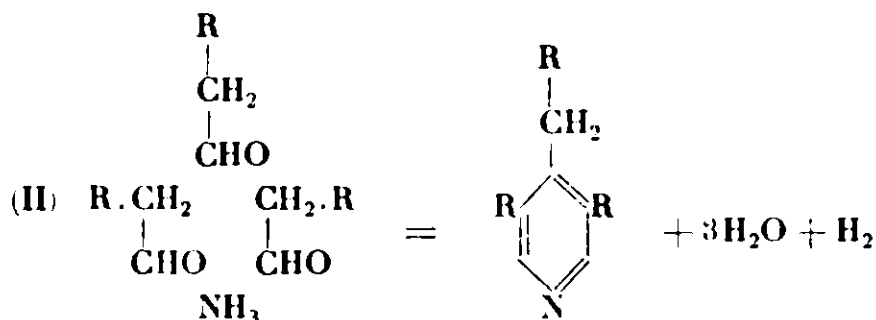
N° 51. — Sur les réactions de condensation des aldéhydes et cétones avec l'ammoniaque en bases pyridiques. Condensation avec les cétones cycliques; par A. E. TCHITCHIBABINE.

(25.11.1938.)

Les types généraux des réactions de condensation des mélanges d'aldéhydes avec les cétones ont été discutés. Quelques conséquences concernant la condensation avec les cétones cycliques ont été déduites. Exposé des résultats principaux de quelques essais avec la cyclohexanone et la cyclopentanone.

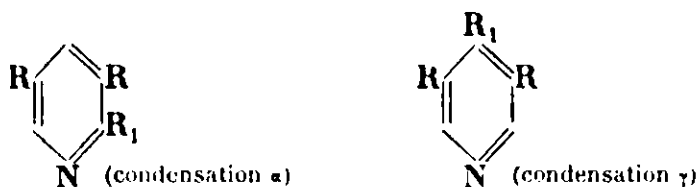
Dans la série de nos recherches sur la synthèse des bases pyridiques à partir des mélanges d'aldéhydes avec les cétones, les réactions avec des cétones cycliques n'étaient pas encore étudiées. Cependant, des recherches sur ces condensations peuvent donner des résultats assez importants, car on peut s'attendre à obtenir ainsi une série de produits intéressants contenant le noyau pyridine condensé avec les cycles saturés, et, en premier lieu, les benzopyridines hydrogénées dans le noyau benzénique, comme Bz-tétrahydroquinoléine, Bz-tétrahydroisoquinoléine, Bz-Bz-octohydroacridine, Bz-Bz-octohydrophénanthridine, etc. et les homologues de ces bases. Conformément aux règles établies par nous pour les aldéhydes saturés, seules l'aldéhyde acétique et ses homologues monosubstitués peuvent former les bases pyridiques par condensation de leurs trois molécules, selon les deux équations suivantes :





Le type de condensation conforme à la réaction I peut être dénommé α -condensation, et le type II γ -condensation, car les produits de ces deux réactions ne diffèrent qu'en ce que le produit de la réaction I contient la chaîne latérale R-CH_2 - en position α , tandis que le produit de la réaction II le contient en position γ .

Si dans une condensation, participent les molécules de deux aldéhydes différentes, la base pyridique peut se former même dans le cas où l'une de deux aldéhydes n'appartient pas au type $\text{R-CH}_2\text{-CHO}$, et c'est cette molécule justement, qui forme la chaîne latérale α ou γ , qui peut être remplacée par une molécule d'aldéhyde quelconque $\text{R}_1\text{-CHO}$, en donnant aux bases pyridiques :

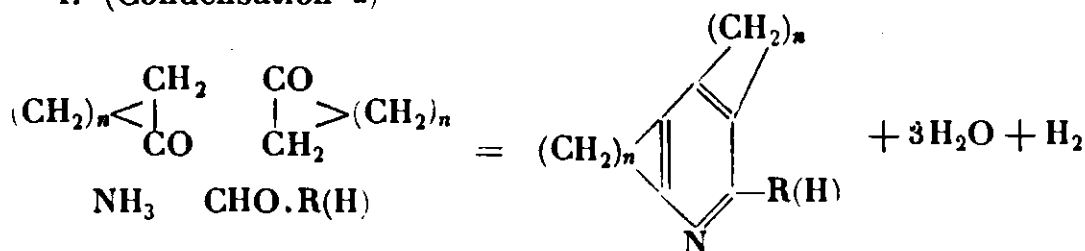
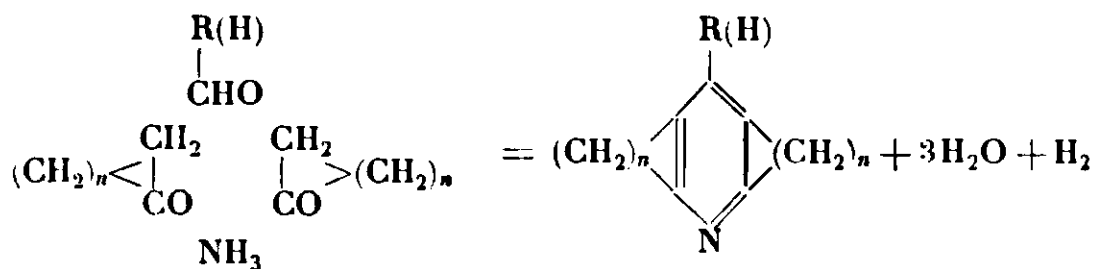


Si les deux aldéhydes appartiennent aux type $\text{R-CH}_2\text{-CHO}$, chacune des trois molécules peut être remplacée par des molécules de la seconde aldéhyde. Dans ce cas le nombre des bases pyridiques qui peuvent se former est de 10.

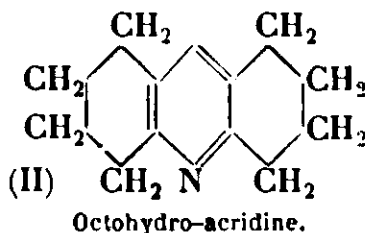
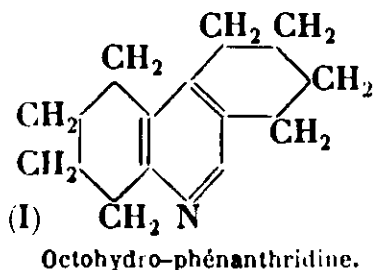
Les cétones seules, sans aldéhydes, ne peuvent pas réagir selon les équations représentées ci-dessus. Cependant, mélangées avec les aldéhydes, les molécules des cétones contenant le groupement -CO-CH_2 - peuvent remplacer chacune des deux molécules d'aldéhydes qui ne forment pas de chaîne latérale R-CH_2 -. La troisième molécule qui peut être une aldéhyde quelconque ne peut être remplacée par la molécule de cétone. Dans les cas où l'aldéhyde n'appartient pas au type $\text{R-CH}_2\text{-CHO}$, le nombre de bases pyridiques qui peuvent se former diminue jusqu'à deux, et pour les cétones du type $\text{R-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-R}_1$ il est seulement de 4.

A partir des considérations exposées ci-dessus, on peut donner les conclusions suivantes concernant les réactions avec les cétones cycliques :

Les réactions des cétones cycliques avec une seule molécule d'aldéhyde peuvent être exprimées par les réactions suivantes :

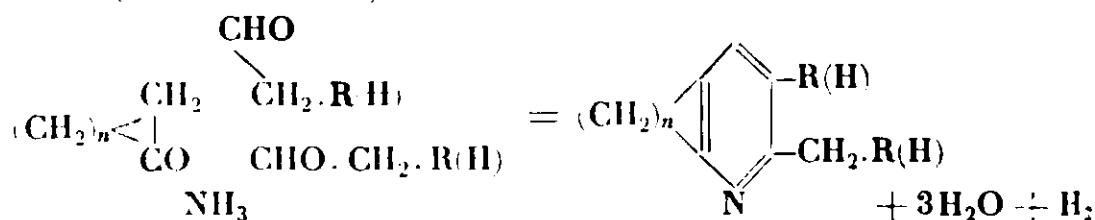
I. (Condensation α)II. (Condensation γ)

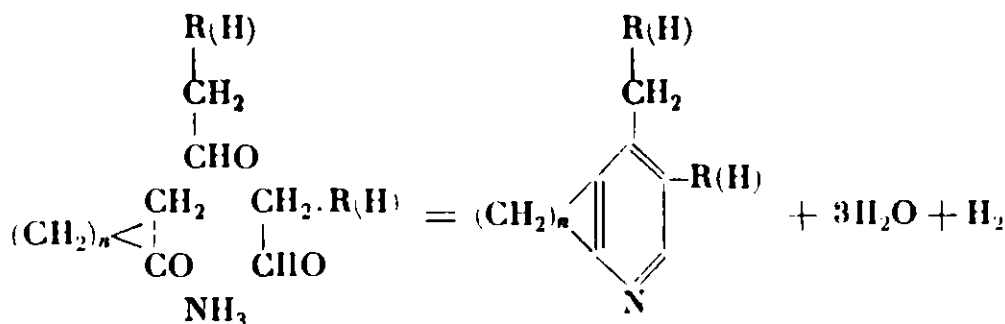
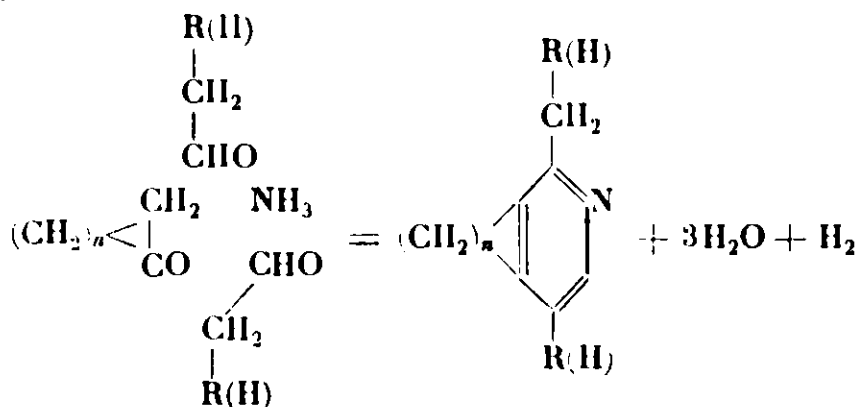
Ainsi, à partir de la cyclohexanone ($n=4$) et de l'aldéhyde formique ($R=H$) les corps suivants peuvent se former :



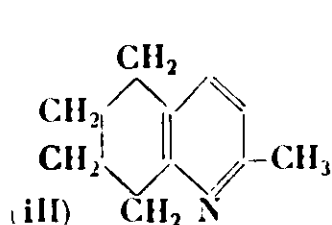
Tous les autres aldéhydes doivent donner des homologues (ou des dérivés) de ces deux bases contenant le radical R en position α ou γ .

Si les aldéhydes n'appartiennent pas au type $R\text{-CH}_2\text{-CHO}$, ces deux bases pyridiques sont seules celles qui peuvent se former. Avec les aldéhydes du type $R\text{-CH}_2\text{-CHO}$ le nombre des bases pyridiques possibles est beaucoup plus grand. Dans ce cas, outre les deux produits sus-mentionnés, il peut également se former, en premier lieu, les bases produites par condensation de trois molécules de l'aldéhyde seule, sans participation des molécules de la cétone. Mais encore, la formation est également possible de bases pyridiques provenant d'une seule molécule de la cétone avec deux molécules d'aldéhydes, suivant les trois équations suivantes :

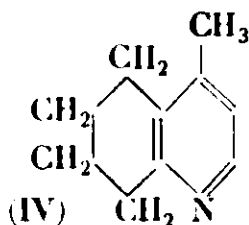
III. (α -condensation)

IV (γ -condensation).V (α_1 -condensation).

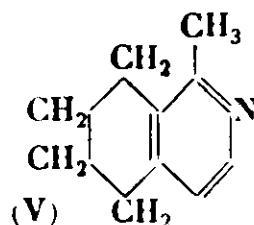
Dans le cas de la cyclohexanone ($n=4$) et de l'aldéhyde acétique ($\text{R}=\text{CH}_3$) les trois produits suivants peuvent se former :



(III) Bz-tétrahydroquinoline.



(IV) Bz-tétrahydrolénidine.

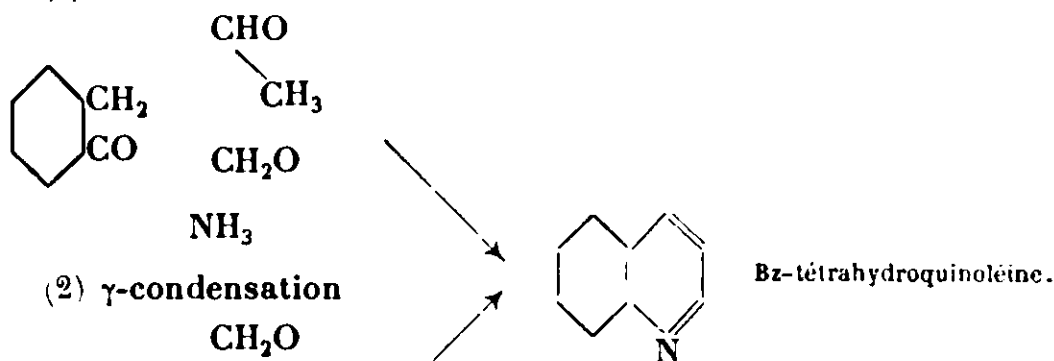
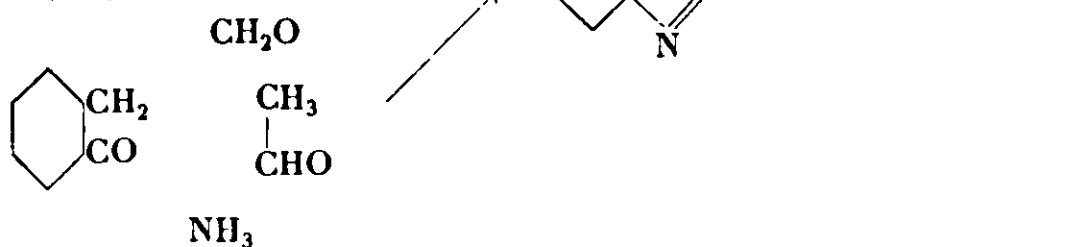
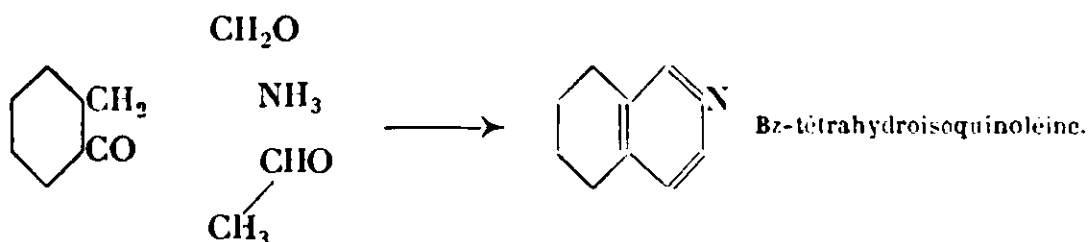


(V) Bz-tétrahydro-1-méthyl-isoquinoléine.

Si dans la condensation avec une cétone participent les molécules de deux aldéhydes différentes le nombre de bases pyridiques, qui peuvent se former, devient grand, surtout si les deux aldéhydes appartiennent au type $\text{R-CH}_2\text{-CHO}$. Les aldéhydes peuvent former des bases pyridiques, soit chaque aldéhyde séparément, soit deux aldéhydes ensemble; sans la cétone ou avec la cétone le nombre des bases double encore pour les cétones du type $\text{R-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-R}_1$.

Ce nombre diminue, si une de deux aldéhydes n'est pas du type $\text{R-CH}_2\text{-CHO}$. Néanmoins, il reste encore assez grand; c'est ainsi que, dans le cas général, le nombre des seules bases qui se forment avec participation de la cétone devient égal à 10.

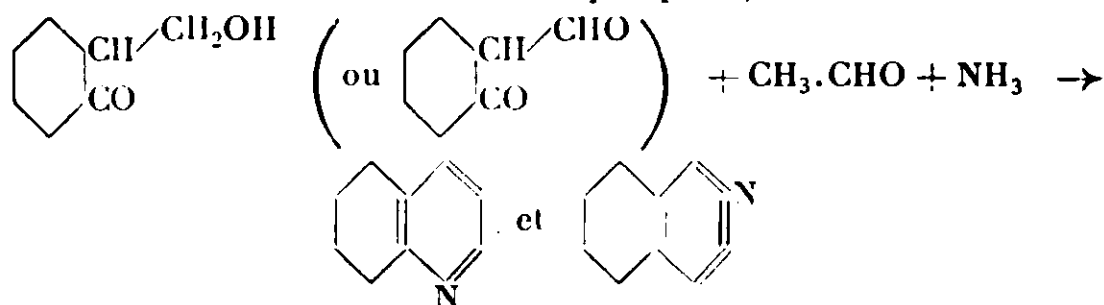
Parmi les réactions de ce genre, les cas les plus intéressants se présentent pour les condensations des cétones avec le mélange des aldéhydes formique et acétique, parce que ici il peut se former les bases les plus simples contenant le noyau pyridine condensé avec de cycles saturés, p. ex., avec la cyclohexanone :

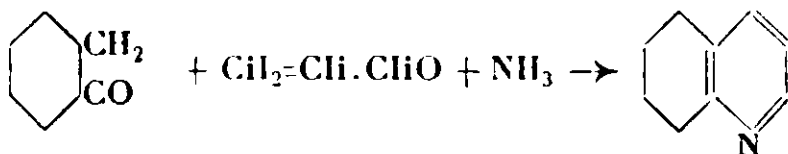
(1) α -condensation.(2) γ -condensation(3) α_1 -condensation

Les considérations exposées ci-dessus montrent, que dans certains cas le nombre des bases pouvant se former est égal à 2, et ce qui est important, c'est que la quantité relative des deux bases peut dépendre fortement des conditions de condensation. A savoir, selon la règle établie par nous depuis longtemps : aux températures les plus basses les produits de condensation α se forment principalement, tandis que la condensation catalytique donne d'autant plus de produits de condensation γ , que la température est plus élevée,

Outre cela, on peut s'attendre à ce que les conditions stériques des cycles pour les cétones cycliques peuvent avoir une grande influence sur les rendements de différents produits.

Dans les cas les plus compliqués, telles p. ex. les réactions susmentionnées avec le mélange des aldéhydes formique et acétique, on peut espérer obtenir de meilleurs résultats en effectuant la condensation successivement, c'est-à-dire, en introduisant le produit de condensation de deux constituants dans la réaction avec le troisième constituant et l'ammoniaque, p. ex. :





Comme suite des raisonnements développés, il est certain que dans plusieurs cas les condensations des cétones cycliques peuvent donner, avec d'assez bons rendements, quelques produits intéressants contenant le noyau pyridine condensé, qui étaient jusqu'à présent peu accessibles ou bien même inconnus.

L'étude détaillée de ces réactions exige beaucoup de temps et de travail, mais les premiers essais effectués par moi confirment déjà quelques conclusions développées ci-dessus.

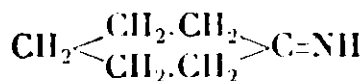
Jusqu'à présent j'ai effectué les réactions suivantes, toutes à température assez basse (180-200°), sous pression, avec de l'acétate d'ammonium comme catalyseur : 1° cyclohexanone et aldéhyde formique ; 2° cyclohexanone et aldéhyde acétique ; 3° cyclopentanone et aldéhyde acétique. J'ai effectué également quelques essais, parmi lesquels la réaction de la formylcyclohexanone avec l'aldéhyde acétique, dont l'étude n'est pas entièrement terminée et dont les résultats seront publiés plus tard.

Les résultats obtenus permettent de signaler les faits suivants :

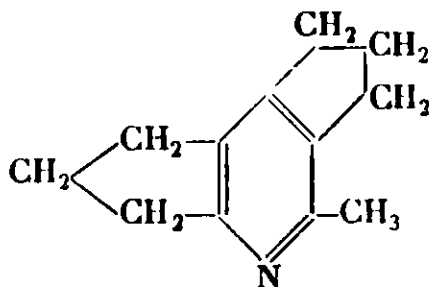
1° La cyclohexanone et l'aldéhyde formique ont donné environ 40 0/0 de la quantité théorique du mélange de la Bz-Bz-octohydrophénanthridine et de la Bz-Bz-octohydroacridine contenant 85 0/0 du premier produit et 15 0/0 du second. Ainsi, on peut obtenir l'octohydrophénanthridine, jusqu'à présent inconnue, en quantités quelconques. Mais, pour l'obtention de l'octohydroacridine cette méthode se présente actuellement comme la meilleure. Il est possible que, pour cela, la méthode catalytique se montre encore meilleure.

2° La cyclohexanone avec l'aldéhyde acétique donne principalement (47 0/0 th.), comme produits de condensation de deux molécule de la cétone, un mélange de l'octohydrométhylphénanthridine et de l'octohydrométhylacridine. La première base qui était séparée à l'état pur, est le produit principal. La seconde n'était pas encore séparée. On obtient simultanément l'aldéhyde-collidine et la fraction contenant les produits de condensation de deux molécules de l'aldéhyde acétique avec une molécule de la cyclohexanone, en quantité de 10 0/0 de la théorie. Cette fraction contient une quantité notable de Bz-tétrahydroquinaldine séparée à l'état pur sous forme de picrate. Les deux autres picrates ont été séparés en petites quantités.

3° Dans les deux condensations précédentes il se forme beaucoup (pas moins de 25 0/0 de la théorie) de la cyclohexylacétamide $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}^+\text{COCH}_3$ qui se présente comme le produit d'hydrogénation de la cyclohexanonimide :



La cyclopentanone a donné avec les aldéhydes formique et acétique des rendements en bases pyridiques beaucoup plus petits que la cyclohexanone. Du produit de condensation avec l'aldéhyde acétique on a pu séparer à l'état pur, par son picrate, une base formée par deux molécules de la cétone, ayant probablement la structure :



La fraction qui pouvait contenir les produits de condensation avec une molécule de la cyclopentanone n'était qu'insignifiante.

L'étude des réaction de condensation avec les cétones cycliques continue.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Cyclohexanone et aldéhyde formique.

196 g. de cyclohexanone, 75 g. de formol à 40 0/0, 150 g. d'acétate d'ammonium, et 22,5 g. d'ammoniaque à 25 0/0 ont été chauffés dans un autoclave. En 3 h. la température était élevée jusqu'à 180° et on a chauffé ensuite encore 8 h. à 180-200°.

Le produit foncé se présentant en deux couches a été traité par de l'éther et par l'acide acétique à 10 0/0. La couche étherée a été séparée et lavée par l'acide acétique à 10 0/0. Les solutions acides ont été extraites encore une fois par un peu d'éther.

Les solutions étherées ont été séchées sur du carbonate de potassium calciné. De la solution filtrée, l'éther a été chassé au B.-M. Le résidu se présentait comme une huile foncée (produits neutres).

Les solutions acides ont été décomposées par la soude concentrée et salées par du carbonate de potassium. Après la distillation de l'éther il restait beaucoup de produits liquides (produits basiques).

La distillation des produits neutres sous pression de 15 mm. a donné : 1° à 65° — 8,8 g. (probablement, un mélange de cyclohexanol et cyclohexanone); 2° 5,1 g. de résidu cristallisé qui n'était autre que la cyclohexylacétamide. (V. ci-dessous.)

La distillation des produits basiques sous pression de 15 mm. : 1° jusqu'à 150° — (principalement 60-70°) — 17,8 g.; 2° 150-170° (principalement 150-160°) — 43,3 g.; 3° 170-180° — (principalement 178-180°) — 68,8 g.

La fraction 1 a été reconnue comme un mélange de la cyclohexanone et du cyclohexanol, qui n'étaient pas extraits par l'éther. La fraction 2 cristallisait après le refroidissement.

Les cristaux ont été essorés et recristallisés dans la ligroline. Ils cristallisent en aiguilles ou prismes F. 108-109°. Ils sont solubles dans les acides, mais ne donnent pas de picrate avec l'acide picrique en solution alcoolique. La solution dans l'acide chlorhydrique précipite avec du chlorure de platine un chloroplatinate en poudre orangée. Le chloroplatinate séché à l'air et chauffé dans un capillaire se décompose graduellement (décomposition forte au-dessus de 145°). Son analyse a montré qu'il présente un hydrate avec 2 molécules d'eau.

$(C_8H_{13}ON)_2H_2PtCl_6 \cdot 2H_2O$	calc.	Pt 26,66	C 26,37	H 4,39	HO
à	26,55, 26,51,	26,75	26,10	5,68	

La base même a donné :

$C_8H_{13}ON$	calc.	C 68,09	H 10,69	N 9,93
	tr.	67,95	10,71	10,21

Dans la littérature la cyclohexylacétamide est décrite (2) comme aiguilles F. 103° (G.), 104° (B. et Sch.).

La fraction 3 a été précipitée par l'acide picrique dans une solution alcoolique en deux fractions : 51 g. + 30 g. d'acide picrique. Il a été précipité : 1° 81,5 g. de picrate se présentant en aiguilles F. 181°; 2° 13,3 g. du même picrate.

Après concentration de la solution mère d'autres cristaux ont été précipités, lesquels après une recristallisation dans l'acétone chaude avaient F. 195° (9,2 g.).

En tout, on a obtenu : Picrate à F. 181°—116,5 g. (28,05 0/0 de th.), picrate à F. 195° — 9,2 g. (4,65 0/0).

Le picrate F. 181° cristallise dans l'acétone chaude en grandes aiguilles.

$C_{19}H_{30}O_2N_4$	calc.	N 13,46	tr. 13,50
----------------------	-------	---------	-----------

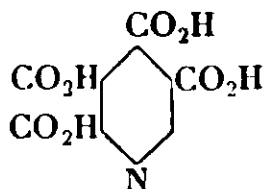
La base isolée de ce picrate Eb₂₀ : 188°. Après refroidissement se solidifie en cristaux F. 37-38°.

$C_{13}H_{17}N$	calc.	C 83,42	H 9,09	N 7,49
	tr.	83,34	7,34	7,60

Les propriétés du picrate et de la base ne correspondent pas à celles décrites dans la littérature pour l'octohydroacridine prévue et pour son picrate (v. ci-dessous). Il n'y a aucun doute que le produit est l'octohydrophénanthridine inconnue. Cette structure a été confirmée par oxydation de la base par du permanganate de potassium, d'abord à froid puis au B.-M. bouillant. Le bioxyde de manganèse a été filtré et bien lavé à l'eau chaude. La solution neutralisée par l'acide nitrique a été traitée par le nitrate d'argent; le sel d'argent précipité a été filtré et lavé. Le sel agité dans l'eau chaude a été décomposé par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse filtrée, après concentration, a laissé déposer des cristaux contenant de l'eau de cristallisation et dont les solutions se colorent

(2) L. BAEYER, *Ann.*, 1894, 278, 104. — SCHORNIN, *Ber.*, 1930, 30, 2868. — GODCHOT, *C. R.*, 1915, 151, 132.

en rouge avec une solution de SO_4Fe . A 160° les cristaux perdent l'eau et le gaz carbonique et laissent un acide dont les solutions ne donnent pas de coloration avec SO_4Fe et qui se décompose au-dessus de 260° (acide β -carbocinchomérique). Les propriétés du produit d'oxydation sont identiques à celles décrites (3) pour l'acide 2.3.4.5-pyridine-tétracarbonique :



La base séparée du picrate F. 195° cristallisée dans l'éther de pétrole se présente sous forme d'aiguilles F. 69° . Son chloroplatinate cristallise dans l'eau chaude en aiguilles rouges F. 200° (déc.).

Toutes ces propriétés sont identiques à celles décrites par Braun, Petzold et Schultheis (4) pour la Bz-Bz-octohydroacridine, pour son picrate et son chloroplatinate. Il n'y a que l'odeur de la base qui ne corresponde pas à la description des auteurs allemands. Son odeur caractéristique et forte n'a rien de commun avec l'odeur de la pyridine (comme indiquent les auteurs) mais rappelle plutôt celle des bases quinoléiniques.

Il n'y a pourtant aucun doute que la substance obtenue est identique à la Bz-Bz-octohydroacridine.

II. Cyclohexanone et paraldehyde.

100 g. de cyclohexanone, 100 g. de paraldehyde, 125 g. d'acide acétique cristallisable et 80 g. d'ammoniaque à 25 0/0 ont été chauffés comme dans l'essai précédent. Le produit, en deux couches, a été traité comme dans le même essai, mais avec de l'acide chlorhydrique à 10 0/0 au lieu de l'acide acétique.

Le produit neutre a fourni 4 g. de cyclohexanone ou de cyclohexanol et un peu de cyclohexylacétamide. (V. ci-dessus).

Les produits basiques distillés ont donné, sous pression de 15 mm. les fractions : 1^o jusqu'à 100° — 19,5 g. (principalement aldéhydecollidine); 2^o $100-150^\circ$ — 21,7 g.; 3^o $150-170^\circ$ — 23,4 g. (presque tout cristallisé); 4^o $170-200^\circ$ (principalement $184-188^\circ$) — 46,4 g., un liquide odorant, abandonné au repos, s'est cristallisé.

Les fractions 1 et 2 ont été redistillées sous pression ordinaire. Il a été obtenu : 1^o a) $174-180^\circ$ (aldéhydecollidine), sous pression de 15 mm.; 2^o a) $104-114^\circ$ — 11,2 g.; 3^o a) résidu cristallin dans un ballon qui s'est trouvé être la cyclohexylacétamide. Recristallisé il fond à 108° .

La fraction 2 a) a été traitée par l'acide picrique en solution alcoolique, en deux portions : a) 8,5 g. d'acide picrique, 12,5 g. de

(3) WEBER, *Ann.*, 1887, 241, 22; *Ber.*, 1887, 20, 64. — AHRENS, *Ber.*, 1896, 28, 798.

(4) *Ber.*, 1923, 56, 1347.

picrate à F. 157°; b) 9 g. d'acide picrique, 5,6 g. de picrate; après plusieurs recristallisations dans l'alcool et dans l'acétone, encore 1,9 g. du picrate à F. 157° (dans l'acétone — en prismes brillants).

La solution-mère abandonnée au repos, a donné quelques aiguilles. Recristallisées dans l'alcool chaud elles fondent à 173-177°.

Les propriétés du picrate F. 157° correspondent à celles décrites pour la Bz-tétrahydroquinaldine (5). La base séparée du picrate distille à 224°. Uparasana Basu indique son Eb. 762-225°; elle sent la quinoléine comme indique U. B. et non la pyridine comme prétendent les auteurs allemands.

De la fraction 3 les cristaux ont été essorés. Ils ont été identifiés à ceux de la cyclohexylacétamide F. 108°.

Les cristaux de la fraction 4 ont été aussi essorés. Lavés à la ligroïne et séchés, ils fondent à 68° (16 g.).

Du mélange des solutions mères des deux fractions la ligroïne a été chassée et le résidu distillé sous pression de 14 mm.: 1 b) 130-140° — 3 g.; 2 b) 140-170° — 3 g., principalement la cyclohexylacétamide cristallisée; 3 b) 170-200°, 30 g.; 4 b) dans le ballon il reste un peu de résine.

La fraction 1 b) a précipité un picrate à F. 134-145° (un mélange). La solution-mère laissée à l'évaporation lente a séparé un peu de cristaux granuleux brillants. Recristallisés dans l'acétate d'éthyle F. 142°.

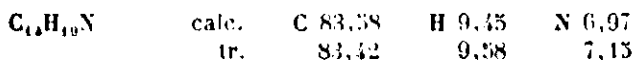
La fraction 3 b) a été dissoute dans l'alcool absolu et traitée par 37,7 g. d'acide picrique. Le picrate s'est séparé sous forme d'une huile. Quand on a ajouté de l'éther anhydre, l'huile a cristallisé et la solution a encore précipité des cristaux. Le tout a été essoré et recristallisé dans un peu d'alcool chaud (24 g.).

Des 16 g. essorés de la fraction 4, 15 g. ont été dissous dans un peu d'alcool absolu, traités par 18,7 g. d'acide picrique et laissés reposer 2 jours. Les cristaux séparés sont identiques à ceux obtenus du liquide (voir ci-dessus) à température modérée; ils fondent dans un capillaire à 131°. Mais solidifiés après refroidissement ils ne fondent entièrement qu'à 140°. Recristallisés dans l'acétate d'éthyle ils se présentent en prismes brillants F. 139-140°. En tout on a obtenu 53,2 g. de ces cristaux.

Des solutions mères ont été séparés encore 8,2 g. de picrate, qui ont donné, après recristallisation dans l'alcool et dans l'acétate d'éthyle encore 4,5 g. du picrate F. 139-140°.



La base séparée du picrate Eb₂₀ : 197°. Recristallisée dans l'acétate d'éthyle elle se présente en cristaux brillants F. 68°. Son odeur est semblable à l'odeur de l'octohydrophénanthridine décrite ci-dessus.



(5) UPARASANA BASU, *Ann.*, 1935, 512, 131; 514, 298. — BRAUN, PETZOLD et SCHULZEISS, *Ber.*, 1923, 56, 1338.

Le chloroplatinate, petits prismes (dans l'eau chaude) F. 207-208° (décomp.).



La déshydrogénation de la base effectuée dans un appareil de Ruzicka (6) avec du palladium à 300° a fourni la 9-méthyl-phénanthridine aiguilles (dans l'eau) F. 85°, (le picrate à F. 233° est très peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'acétone chaude). Pour cette base Pictet et Houbert (7) donnent aussi comme F. 285°, tandis que pour la 9-méthyl-acridine des auteurs différents (8) indiquent F. 114° (B.), jusqu'à 117-118° (K.).

Les bases huileuses récupérées des solutions mères alcooliques après séparation du picrate de la méthyl-octophénanthridine n'ont pas encore été examinées.

III. Cyclopentanone et aldéhyde acétique.

50 g. de cyclopentanone, 50 g. de paraldehyde, 60 g. d'acide acétique et 50 g. d'ammoniaque à 20 0/0 ont été mélangés. On a ajouté encore de l'acide acétique jusqu'à ce que le mélange sente très faiblement l'acide acétique, et on l'a chauffé 10 h. à 180-200°. Il faut noter que le produit (deux couches) contenait une poudre qui s'est trouvé être des oxydes de fer provenant de l'autoclave. Cette poudre a été filtrée, et le produit traité comme dans le cas précédent.

Les produits neutres distillaient dans de larges limites (jusqu'à 300°).

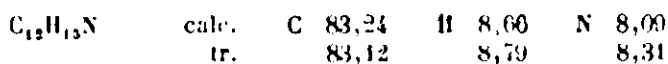
La distillation des produits basiques sous pression de 18 mm. a donné : 1° 74-110° — 5,9 g. (aldéhyde-collidine); 2° 110-166° — 16,1 g.; 3° 166-210° — 10,7 g.; 4° dans le résidu beaucoup de résines.

La seconde distillation des fractions 1 et 2 sous pression ordinaire a donné, outre 1 a) aldéhyde-collidine, 2 a) 190-240° — 2,2 g.; 3 a) 240-290° — 10,7 g. La distillation de la fraction 3 sous pression de 18 mm. : 4 a) 150-175° — 5,6 g.; 5 a) 175-210° — 5,5 g. (une huile assez épaisse).

Quand on a traité les fractions 3 a) et 4 a) par l'acide picrique en solution alcoolique il s'est précipité une huile qui a cristallisé pendant le repos. Essoré et recristallisé dans l'alcool, le picrate se présente en cristaux brillants F. 134° (8,2 g. du picrate pur).



La base séparée du picrate se présente comme une huile ayant une odeur semblable à celle de la octohydrométhylphénanthridine Eb₇₅₇ : 275° (corr.), D₄²⁵ = 1,0397; D₄⁰ = 1,0609.

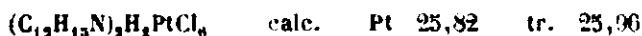


(6) Houben-Wريل, Arbeitsmethoden. Edition 3° vol., 11, 581.

(7) Ber., 1894, 29, 1184.

(8) Bernthsen, Ann., 1884, 224, 35. — Koenigs, Ber., 1897, 32, 3608.

Le chloroplatinate cristallise en courts prismes ou rhomboèdres. Chauffé dans un capillaire, il ne fond pas, mais se décompose lentement en laissant une poudre noire.



La base, séparée de la solution mère du picrate, distillée sous pression de 30 mm. a donné : 1° jusqu'à 150° — 1,2 g.; 2° 150-180° — 4,5 g. On ne pouvait pas obtenir les picrates de ces bases à l'état cristallin.

La fraction 1 a) a donné avec l'acide picrique un précipité de 1,3 g. de picrate de l'aldéhydecollidine. La solution mère concentrée a laissé déposer encore des cristaux, desquels il a été impossible de séparer un picrate individuel.

De la fraction 5 a) l'acide picrique n'a rien précipité même en solutions alcooliques très concentrées. Les solutions restaient limpides, même après addition d'une grande quantité d'éther anhydre.

N° 52. — Sur quelques dérivés des acides α et β -naphtoïques; par MM. A. WAHL, M. L. GOEDKOOP et E. HEBERLEIN.

(2.12.1938.)

Les acides naphtoïques ont été préparés par divers auteurs il y a déjà fort longtemps. Cependant, depuis les travaux d'Eckstrand (1) qui remontent à 1888, ces acides n'ont plus fait l'objet de recherches importantes, ce qui est dû, sans doute, pour une large part, à la difficulté qu'on éprouve lorsqu'il s'agit d'en préparer des quantités relativement importantes. Parmi le grand nombre de réactions qui permettent de réaliser la synthèse des acides carboxyliques, nous avons examiné celles qui nous ont paru les plus pratiques.

Nous avons ensuite utilisé les acides naphtoïques pour la préparation des éthers naphtoylacétiques.

Préparation des acides naphtoïques.

Ou dispose d'un grand choix de moyens pour introduire un groupe carboxyle dans un carbure aromatique; ils ne conviennent cependant pas tous lorsque le carbure est de la naphthaline. Cela tient souvent au fait que les deux isomères α et β prennent naissance simultanément, ce qui rend leur séparation nécessaire. Quelquefois aussi, une réaction qui est aisée dans le cas d'un dérivé substitué en α devient difficile s'il s'agit d'un substituant à introduire en β ou inversement.

Une méthode générale de préparation des acides aromatiques consiste dans l'oxydation d'une chaîne latérale fixée sur le noyau.

(1) ECKSTRAND, *J. prakt. Chem.*, 1888, 38, 139.

Dans le cas du naphthalène, on a oxydé plusieurs dérivés et les méthodes diffèrent suivant la constitution de la chaîne latérale et la nature des oxydants employés.

L'acide nitrique en tube scellé a permis à Ciamician (2) d'oxyder le β -méthyl-naphtalène en acide β -naphtoïque, mais Baeyer et Villiger (3) n'ayant pu oxyder de cette manière le β . β -diméthyl-naphtaline ont mis en doute les résultats de Ciamician. L'hypochlorite de sodium est plus favorable. C'est ainsi que la méthyl- β -naphtylcétone (Fieser, Newman et Holmes (4)), la chlorométhyl- β -naphtylcétone, fournissent facilement de l'acide β -naphtoïque. Les méthyl-naphtalènes sont assez difficiles à oxyder par le permanganate (5); par contre, l'introduction d'un halogène dans la chaîne latérale, la rend plus sensible et par suite en facilite l'oxydation. De même on peut obtenir l'acide β -naphtoïque par oxydation de la chlorométhyl- β -naphtylcétone (6).

L'introduction directe du carboxyle dans l'anthracène a été réalisée dès 1869 par Graebe et Liebermann (7) qui, en chauffant l'anthracène avec du phosgène, en tube scellé à 200°, ont obtenu de l'acide anthracène *méso* carbonique. Plus tard, Friedel et Crafts (8) ont ajouté du chlorure d'aluminium. Cependant, ces méthodes ne sont pas d'une application générale et ne fournissent pas de bons rendements par suite de la formation des cétones. En substituant le chlorure d'urée au phosgène, Gattermann (9) a pu réaliser la synthèse d'un certain nombre d'acides. D'autre part, Staudinger (10) a montré que le chlorure d'oxalyle peut se comporter comme le phosgène. Après que cet auteur eut indiqué une bonne méthode de préparation du chlorure d'oxalyle, Liebermann et Zuffa ont fait une étude systématique de la réaction sur les hydrocarbures (11) et en particulier sur le naphthalène. A chaud, en tube scellé, il est sensiblement sans action tandis qu'en présence de chlorure d'aluminium, au sein d'un dissolvant, on peut obtenir l'acide naphtoïque avec un rendement de 80 0/0. Il se forme toutefois un mélange de 2 parties d'acide α pour 1 partie d'acide β .

Mais il est aussi possible de fixer un groupe carboxyle par un certain nombre de méthodes indirectes qui reviennent à fixer d'abord un halogène ou un groupe cyané puis à remplacer l'halogène par CO_2H , ou saponifier le nitrile.

Ainsi, par exemple, les bromonaphtalènes peuvent être transformés en organo-magnésiens, et ceux-ci, traités par l'anhydride carbonique, par la méthode de Grignard. Mais si cette réaction

(2) CIAMICIAN, *Ber.*, 1878, 44, 272.

(3) BAYER et VILLIGER, *Ber.*, 1899, 32, 2444.

(4) FIESER, NEWMAN et HOLMES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, p. 1055.

(5) SCHULZE, *Ber.*, 1884, 47, 1580.

(6) MORGAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925, 44, 493. — SCROTER, MÜLLER et HUANG, *Ber.*, 1929, 62, 645.

(7) GRAEBE et LIEBERMANN, *Ber.*, 1869, 2, 678.

(8) FRIEDEL et CRAFTS, *C. R.*, 1877, 84, 1459.

(9) GATTERMANN, *Lieb. Ann.*, 1888, 244, 47.

(10) STAUDINGER, *Ber.*, 1908, 41, 3558; 1909, 42, 3485, 3966.

(11) LIEBERMANN et ZUFFA, *Ber.*, 1911, 44, 202.

conduit facilement à l'acide α -naphtoïque, elle présente moins d'intérêt dans le cas de l'isomère β , d'une part parce que le β -bromonaphtalène ne peut se préparer que d'une manière indirecte et aussi parce que le β -bromure de naphthyle-magnésium est particulièrement sensible à l'oxydation; il faut le préparer avec beaucoup de précautions en opérant, comme l'a montré Salkind (12), dans une atmosphère d'hydrogène. Loevenitsch et Loeser (13) n'ont obtenu par réaction de CO_2 sur le magnésien du β -bromonaphtalène, que du dinaphtyle, tandis que Gilman, Zoellner et Dickey (14) ont pu, par la même réaction, obtenir l'acide β -naphtoïque avec un rendement de 63 0/0.

Quant aux nitriles, ils peuvent souvent être obtenus en faisant réagir un cyanure métallique (Na, K, Cu) sur un dérivé halogéné. Effectivement, l' α -naphtonitrile peut être obtenu en chauffant l' α -chloronaphtalène avec le cyanure mercurieux (D.R.P., 293094, 1916) ou mieux encore, suivant Welvin et Newmann (12 a) en chauffant l' α -chloro ou bromonaphtalène avec le cyanure cuivreux et la pyridine : les rendements seraient respectivement de 70 et 93 0/0. Rosenmund et Struck (12 b) ont également transformé l' α -bromonaphtalène en le chauffant avec le cyanure double de K et Cu, en milieu hydroalcoolique en tube scellé. On peut aussi préparer les naphtonitriles, soit au départ des aminonaphtalènes par la réaction de Sandmeyer ou par la fusion des naphtalènesulfonates de sodium avec le cyanure de sodium, ou mieux avec le ferrocyanure de potassium.

Il convenait de faire un choix parmi ces méthodes en réalisant une double condition : d'abord utiliser une méthode fournissant autant que possible un seul isomère et cela au départ d'une matière première aisément accessible.

C'est ainsi que nous avons été amenés à n'envisager que les trois méthodes suivantes :

- 1° Réaction de Grignard appliquée à l' α -bromonaphtalène.
- 2° Saponification des α et β -cyanonaphtalènes.
- 3° Transformation des halogénométhyl- α et β -naphtalènes en aldéhydes et en acides.

La première de ces réactions utilise l' α -bromonaphtalène qui s'obtient, comme il est connu (15), en bromant le naphtalène au sein d'un dissolvant CS_2 ou mieux, CCl_4 . Le bromonaphtalène, purifié par distillation dans le vide est transformé en magnésien au sein de l'éther anhydre et le composé organomagnésien, traité par un courant de CO_2 sec. Le mode opératoire se trouve décrit dans *Organic Syntheses* (16). On peut remplacer le gaz carbonique par la neige carbonique (Holmes et Newman [17]).

(12) SALKIND, *Ber.*, 1934, 67, 1031.

(12 a) WELVIN et NEWMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, p. 2472.

(12 b) ROSENMUND et STRUCK, *Ber.*, 1919, 52, 1749.

(13) LOEVENITSCH et LOESER, *Ber.*, 1927, 60, 320.

(14) GILMAN, ZOELLNER et DICKEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 576.

(15) *Organic Synthesis*, (Edition américaine), fasc. 1, p. 35, fasc. 10, p. 14.

(16) *Organic Synthesis*, fasc. 11, p. 80.

(17) HOLMES et NEWMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1055.

Préparation des cyanonaphtalènes.

On peut envisager deux méthodes dont les termes de départ sont les acides naphtalènesulfoniques ou les naphtylamines.

Les cyanonaphtalènes peuvent s'obtenir en chauffant du naphtalènesulfonate de sodium avec du cyanure de potassium. C'est ainsi que Merz et Mülhäuser (18) ont pu substituer dans le naphtalène le groupe SO_3Na par CN . Witt (19), en substituant le ferrocyanure de potassium infusible au cyanure, perfectionna le procédé. Il avait sans doute été guidé par une observation de Serugham (20) qui, en chauffant le triphénylphosphate avec le ferrocyanure sec, avait obtenu du benzonitrile. Cette réaction a d'ailleurs été étudiée par Heim (21) qui, en l'appliquant aux α et β -trinaphtylphosphates, obtint les α et β -cyanonaphtalènes avec des rendements d'environ 20 0/0. Eckstrand (22) a décrit le mode opératoire dont il s'est servi pour faire réagir le ferrocyanure de potassium sec sur les α et β -naphtalènesulfonates de sodium. Il consistait à chauffer le mélange de ferrocyanure et de sulfonate dans une marmite plate en fonte, fermée par un couvercle et portant sous le couvercle un tube de dégagement communiquant avec un récipient refroidi. Nous inspirant de ces données, nous avons opéré dans une marmite plate en tôle épaisse, d'un diamètre de 232 mm. au fond, de 80 mm. de haut, et de 250 mm. de diamètre en haut. La marmite était fermée par un couvercle fixé par 12 boulons, l'étanchéité était assurée par un joint en amiante et les vapeurs se dégageaient par une large tubulure recourbée soudée au couvercle. L'appareil était chauffé par de forts brûleurs Méker, une tôle protégeait le fond du contact direct des flammes et le tout était entouré d'un cylindre en tôle de sorte que la marmite se trouvait chauffée dans un bain d'air. L'extrémité du tube de dégagement était refroidie par un serpentin en plomb dans lequel circulait un courant d'eau; une allonge en verre amenait les vapeurs dans un ballon tubulé refroidi et les gaz étaient évacués à l'extérieur (*).

Dans une série d'essais, il fut reconnu qu'il était utile d'avoir un chauffage aussi uniforme que possible de la masse de matière. Celle-ci était constituée par un mélange de sulfonate et de ferrocyanure de potassium desséchés et linement broyés. Afin de faciliter la transmission de la chaleur, on y ajoutait de la tournure métallique de fer ou de cuivre. Comme le cuivre paraissait avoir une influence défavorable, on l'a remplacé finalement par de la limaille de fer mélangée à de l'oxyde de fer. Les proportions qui ont fourni les meilleurs résultats étaient les suivantes :

(18) MERZ et MÜLHÄUSER, *Ber.*, 1870, 3, 710.

(19) WITT, *Ber.*, 1873, 6, 448. — HAUSAMANN, *Ber.*, 1876, 9, 1514.

(20) SERUGHAM, *Jahresberichte*, 1854, p. 605.

(21) HEIM, *Ber.*, 1883, 16, 1777.

(22) ECKSTRAND, *J. prakt. Chem.*, 1888, 38, 139.

(*) Cet appareil a été construit à la Société des Matières Colorantes de Saint-Denis sur les indications de l'un de nous. Les naphtalènesulfonates de sodium utilisés provenaient également de cette Société.

Naphtalène-sulfonate de sodium technique (sec.).....	400 g.
Ferrocyanure de potassium (sec.).....	300
Fer en limaille.....	100
Oxyde de fer anhydre.....	100

les produits condensés dont le poids est d'environ 90 gr. renferment à côté du nitrile, une certaine quantité de naphtaline ainsi que des produits sulfurés décrits par Eckstrand. La purification consiste en un lavage avec de l'eau chaude puis une distillation dans le vide.

L' α -naphtalènesulfonate donne un rendement en α -cyanonaphtalène, F. à 35-36° qui dépasse un peu 30 0/0 de la théorie. Le β -naphtalènesulfonate fournit le β -cyanonaphtalène F. à 66° avec environ 22 0/0 du rendement théorique. En opérant sous vide partiel, on n'a pas constaté d'amélioration sensible. Comme les naphtalènesulfonates sont des intermédiaires utilisés largement dans l'industrie des matières colorantes et que la technique produit à l'état relativement pur, en grandes quantités, cette méthode, bien que fournissant des rendements assez faibles, permet cependant de préparer des quantités suffisantes des deux nitriles.

Suivant H. Rupe et F. Becherer (23), on peut améliorer considérablement le rendement en chauffant un mélange de sulfonate et de cyanure de potassium après l'avoir broyé dans un moulin à boulets pendant 24 heures. Il faut toutefois remarquer que les rendements sont plus élevés avec de petites masses et qu'ils diminuent, comme l'a déjà constaté Eckstrand quand on opère sur des masses de matière plus grandes.

La réaction de Sandmeyer qui permet de passer aux nitriles par l'intermédiaire des naphtylaminés, peut paraître plus séduisante que la précédente. Elle a effectivement fait l'objet d'un grand nombre de recherches. Ainsi, Bamberger et Boeckmann (24) ont traité le chlorure de β -naphtyldiazonium par le cyanure double de potassium et de cuivre, mais n'ont indiqué aucun rendement; Richter (25) arrive de 25 à 35 0/0 que Clarke et Read (26) purent amener à 55 0/0 tandis que Rupe et Becherer, malgré de nombreuses variantes, n'ont pu dépasser 11 0/0 de la théorie. En 1920, Korczinski et Mrozinski (27) ont trouvé que la substitution des sels de nickel aux sels de cuivre, dans la réaction de Sandmeyer, améliore les rendements et en effet, Mac Rae (28), en traitant le chlorure d' α -naphtyldiazonium par le cyanure double de nickel et de potassium a obtenu l' α -cyanonaphtalène avec un rendement de 58 à 66 0/0. Les essais auxquels nous nous sommes livrés ont montré que ces rendements plus satisfaisants sont compensés par les inconvénients qui résultent de ce qu'il faut opérer en milieux di-

(23) H. RUPE et BECHERER, *Helv. Chim. Acta*, 1923, 6, 880.

(24) BAMBERGER et BOECKMANN, *Ber.*, 1887, 20, 1116.

(25) RICHTER, *Ber.*, 1889, 22, 2449.

(26) CLARKE et READ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 4001.

(27) A. KORCZINSKI et MROZINSKI, *C. R.*, 1920, 171, 182. — KORCZINSKI et FAUDRICH, *C. R.*, 1926, 183, 121.

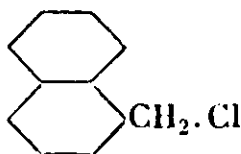
(28) J. MAC RAE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4550.

lués, ce qui entraîne la nécessité de traiter de grands volumes de liquide.

Quant à l'hydrolyse des α et β -cyanonaphtalènes, elle se fait le mieux en autoclave, en solution alcoolique. Par exemple, on chauffe à 140° , en autoclave pendant 2 heures, 100 g. de cyano-naphtalène avec une solution de 63 g. de HONa dans 460 cm^3 d'alcool; l'alcool est alors distillé, le produit repris par l'eau, et la solution filtrée est précipitée par un acide. L'acide naphtoïque est essoré, lavé et séché.

*Transformation des halogénométhylnaphtalènes
en aldéhydes et en acides.*

Les halogénométhylnaphtalènes peuvent être préparés par deux voies différentes : soit au départ des méthylnaphtalènes dont on chlorure ou bromure la chaîne latérale, soit en introduisant directement le groupe CH_2Cl dans le naphtalène. Mais le choix de la méthode n'est pas indifférent car la première est indiquée pour la préparation de l'isomère β , puisque l'industrie livre maintenant du méthyl- β -naphtalène pur, à un prix peu élevé. Au contraire, comme il est aisé d'introduire le groupe CH_2Cl presque exclusivement en α par la méthode de Darzens et Lévy, c'est cette voie qui convient le mieux pour préparer l'isomère α .



Chlorométhyl- α -naphtalène. — On peut l'obtenir en chlorant l' α -méthylnaphtalène (29) mais il est plus simple de partir du naphtalène lui-même qui est traité par l'aldéhyde formique et l'acide chlorhydrique. Blanc (30) employait le formol, l'acide chlorhydrique et le chlorure de zinc, mais ce procédé a subi plusieurs modifications (Anderson et Short [31]).

Nous avons utilisé le procédé Darzens et Lévy (32) qui consiste à chauffer au bain-marie pendant une vingtaine d'heures une solution acétique de naphtalène, de trioxyméthylène et de ClI . Il se forme deux couches, on reprend par le benzène, décante, lave et distille le chlorométhyl- α -naphtalène; le rendement atteint 95 0,0 de la théorie.

Chlorométhyl et bromométhyl- β -naphtalène. — Le méthyl- β -naphtalène est chloré dans la chaîne latérale en faisant arriver du chlore sec dans le carbure chauffé dans un bain d'huile à $230\text{--}250^\circ$ en présence d'une petite quantité de Cl_3P . On s'arrête quand l'ab-

29) SCHULZE, *Ber.*, 1884, 17, 1530. — SCHERLER, *Ber.*, 1891, 24, 3929. — WISLICENUS et WIEN, *Ber.*, 1916, 49, 2822. — SHOPPER, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 41.

(30) BLANC, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 33, 1319.

(31) ANDERSON et SHORT, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 185.

(32) DARZENS et LÉVY, *C. R.*, 1936, p. 73.

sorption de chlore correspond à 60 0/0 de la théorie. Le produit est lavé à l'eau et distillé dans le vide. Le chlorométhyl- β -naphtalène. Eb_{20} 168-170° et F. 48°. Sa préparation présente quelques difficultés par suite de la lenteur de la chloruration et du fait de l'instabilité du produit qui, souvent, subit au cours de la préparation une décomposition spontanée. C'est pourquoi nous avons préféré faire réagir le brome. Wislicenus conseille de n'opérer que sur de petites masses, vers 230° et en présence d'une lampe puissante. Nous avons mis en œuvre à plusieurs reprises 150 g. de carbure et 100 g. de brome à 160-170°, sans lumière; la réaction demande 3 à 4 heures. Le produit distillé Eb_{18} 178-180° et F. 56°, s'obtient avec un rendement de 64 0/0. Nous n'avons pas constaté qu'il peut subir une décomposition spontanée comme le dérivé chloré. Mais Olivier et Wit (33) signalent que souvent la distillation du bromométhyl- β -naphtalène s'accompagne d'une décomposition qui est due à la nature du verre des appareils. Tout récemment, ils ont trouvé qu'il suffit de traces de fer pour amener une décomposition totale et rapide.

Aldéhydes et acides naphthoïques. — Les halogéno-méthyl-naphtalènes peuvent être directement oxydés (Schulze a utilisé le permanganate à froid). Nous avons préféré préparer d'abord les aldéhydes par la réaction de Sommelet, qui consiste à faire réagir les dérivés chlorométhylés sur l'hexaméthylènetétramine en suivant le mode opératoire décrit par Meyer et Streglitz (33 a).

Finalement les aldéhydes ont été oxydés par le bichromate de sodium en milieu acétique bouillant; en refroidissant, et en diluant avec de l'eau, les acides naphthoïques se séparent.

Ayant ainsi à notre disposition une certaine quantité de naphthal-déhydes, M. Heberlein en a préparé quelques nouveaux dérivés. Notamment, il a condensé ces aldéhydes avec l'oxindole les méthyl- et diméthyl-oxindoles; enfin, il a préparé la *diméthyl-2.7-diamino-3.6- β -naphtylacridine* par condensation de la β -naphthal-déhyde avec la métatoluyldiamine, cyclisation et oxydation. C'est un colorant basique brun. On trouvera la description de ces composés dans la thèse de M. Heberlein (*).

En résumé, lorsqu'il s'agit de préparer des quantités importantes de matière, l'acide α -naphthoïque s'obtient au départ de l' α -bromonaphtalène par le dérivé magnésien et CO_2 ; l'acide β se prépare soit par le naphthalènesulfonate et le ferrocyanure, soit au départ de méthyl- β -naphtalène qui, après avoir été chloré dans la chaîne latérale est oxydé.

Ethers naphthoylacétiques.

Les acides naphthoïques ont été étherifiés et les naphthoates d'éthyle ont servi à préparer les éthers naphthoylacétiques.

(33) OLIVIER et WIT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, 57, 9 et 1117.

(33 a) MEYER et STREGLITZ, *Ber.*, 1922, 55, 1857.

(*) Thèse Paris 1937. Contribution à l'étude du β -naphthoylacétate d'éthyle.

Ou n'a décrit jusqu'ici qu'un seul éther naphtoylacétique : c'est le β -naphtoylacétate d'éthyle préparé par Weizmann et Falkner (34). Ils ont utilisé le procédé de Claisen, c'est-à-dire ont condensé le chlorure de β -naphtoyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et ont décomposé le β -naphtoylacétylacétate d'éthyle par l'ammoniaque.

Il nous a semblé intéressant de rechercher s'il ne serait pas possible de préparer les éthers naphtoylacétiques par la condensation directe des éthers naphtoïques avec l'acétate d'éthyle sous l'influence du sodium. C'est d'ailleurs par ce moyen qu'on prépare aisément l'éther beuzoylacétique et ses dérivés substitués. D'autre part, dans la série aliphatique, l'un de nous (35) a montré qu'il est possible, bien que plus difficile, de préparer les éthers β -cétoniques en faisant réagir le sodium sur l'éther acétique en présence d'un éther homologue. Toutefois les rendements s'élevaient avec la masse moléculaire croissante de l'éther homologue.

Nous avons effectivement pu préparer ainsi les éthers α et β -naphtoylacétique avec de très bons rendements et dans un grand état de pureté en les isolant, du produit de la réaction, sous la forme de leur sel de cuivre. Le mode opératoire est le suivant :

On utilise un ballon portant trois tubulures : celle du centre laisse passer un agitateur rendu étanche par un joint de mercure, l'une des tubulures latérales porte un réfrigérant à reflux fermé par un tube à chlorure de calcium et la seconde tubulure porte un entonnoir à robinet. Le ballon est chauffé dans un bain de paraffine dans lequel plonge un thermomètre. On place dans le ballon une molécule de naphtoate d'éthyle distillé, soit 202 g. On chauffe vers 90-95°. On y ajoute progressivement le sodium et l'éther acétique en ayant soin de ne pas atteindre la température de fusion du sodium. Il convient d'employer un excès de métal et d'éther acétique, soit au total 3 atomes de sodium (70 g.) et 250 à 260 g. d'acétate d'éthyle pur et desséché par distillation sur une petite quantité de P_2O_5 . Il se forme un sel blanc jaunâtre qui rend la masse épaisse au fur et à mesure que le sodium disparaît : la réaction demande environ 24 heures pour être terminée. Le produit est alors versé dans un excès d'acide chlorhydrique étendu additionné d'un peu de glace et recouvert d'une couche d'éther. L'éther est décanté, lavé à l'eau, puis avec une solution de bicarbonate de sodium. Les solutions alcalines renferment de l'acide naphtoïque qu'on récupère en acidifiant. Une partie de l'éther est distillée au bain-marie et de la solution ainsi concentrée, l'éther β -cétonique est isolé à l'état de sel de cuivre. Pour cela, on agite dans un flacon la solution éthérée avec une solution de sulfate de cuivre, et on ajoute de temps en temps quelques centimètres cubes d'une solution de carbonate de sodium, le carbonate de cuivre se transforme en cristaux du sel de l'éther β -cétonique avec dégagement d'acide carbonique. Le magma cristallin du naphtoylacétate d'éthyle cuprique est essoré, lavé à l'alcool et séché ; par décomposition par un acide minéral, il fournit l'éther β -cétonique pur. Les rendements obtenus

(34) WEIZMANN et FALKNER, *Chem. Soc.*, 1906, 89, 121.

(35) A. WAHL, *Ann. Chim. Phys.* (VIII), 1911, 23, 545.

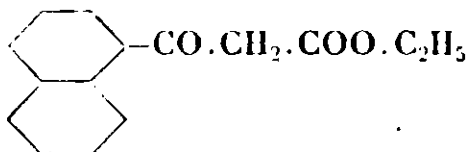
sont de 80 à 85 0/0 de la théorie, en tenant compte de l'acide naphthoïque qu'on récupère et le mode opératoire est le même pour la condensation de l' α ou du β -naphthoate d'éthyle. L'étude de l'éther α -naphthoylacétique a été faite par M. Goedkoop et celle de l'éther β -naphthoylacétique par M. Heberlein.

*Dérivés de l' α -naphthoylacétate d'éthyle (M. Goedkoop).
Sel de cuivre.*

Le sel de cuivre préparé comme il vient d'être dit peut être recristallisé dans le toluène. Il forme des cristaux jaune verdâtres fondant à 198°.

Analyse. — Dosage électrolytique. — Trouvé : Cu, 11,5. Calculé pour $(C_{12}H_9O_4)_2Cu$, Cu, 11,4.

α -Naphthoylacétate d'éthyle.



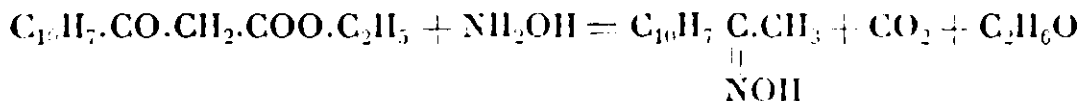
Le sel de cuivre est mis en suspension dans l'éther et on lui ajoute un acide minéral étendu, chlorhydrique ou sulfurique; par agitation, le produit se dissout peu à peu, le cuivre passant dans la solution aqueuse et l'éther β -cétonique restant dissous dans l'éther. La couche étherée est décantée, lavée à l'eau, et l'éther chassé au bain-marie laisse l'éther β -cétonique qu'on sèche dans le vide : il ne cristallise pas et ne distille pas dans le vide de la trompe à eau sans décomposition.

Analyse. — Trouvé : C, 74,75; H, 6,26. — Calculé pour $C_{15}H_{11}O_3$; C, 74,38; H, 5,79.

La fonction cétonique a été caractérisée par l'action des réactifs suivants :

Action de l'hydroxylamine.

Le chlorhydrate et l'acétate d'hydroxylamine ne semblent pas réagir à froid, mais en chauffant les sels d'hydroxylamine en milieu hydroalcoolique, il se sépare un produit qui, recristallisé dans l'alcool fond à 142°. C'est l'oxime de l' α -méthyl-naphthylcétone qui résulte du départ du groupe $CO_2C_2H_5$.



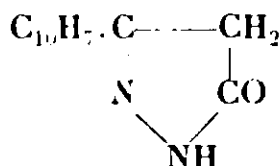
Analyse. — Trouvé : N, 7,49. — Calculé pour $C_{12}H_{11}ON$; N, 7,56.

En opérant la réaction en milieu neutre, on peut isoler un composé cristallisé F. à 193° (éther acétique), dont l'analyse fournit un

taux d'azote de 6,71 0/0, ce qui correspond à l'*α-naphtylisoxazolone* (calculé N = 6,63).

Action des hydrazines.

Hydrate d'hydrazine. — En chauffant au bain-marie une solution de 10 g. d'éther β-cétonique dans 30 cm³ d'alcool avec 4 g. d'hydrazine et 2 cm³ d'acide acétique, il se dépose un produit qui, recristallisé dans l'alcool forme des cristaux blancs F. 233°. C'est l'*α-naphtyl-pyrazolone-5*.



Analyse. — Trouvé : C, 74,11; H, 4,76; N, 13,5. — Calculé pour C₁₁H₁₀ON₂ : C, 74,28; H, 4,76; N, 13,33.

Phénylhydrazine.

En remplaçant l'hydrate d'hydrazine par 5 g. de phénylhydrazine dans la préparation précédente, on obtient la *Phényl-α-naphtyl-β-pyrazolone-5* en petit cristaux blancs F. 199°.

Analyse. — Trouvé : C, 79,7; H, 4,94; N, 9,64. — Calculé pour C₁₅H₁₄ON₂ : C, 79,6; H, 4,78; N, 9,79.

On obtient de la même manière, avec la *p*-nitro-phénylhydrazine la *p-nitrophényl-α-naphtyl-β-pyrazolone-5* en cristaux bruns F. 238°.

Analyse. — Trouvé : N, 12,80. — Calculé pour C₁₆H₉O₃N₃ : N, 12,68

Action des amines.

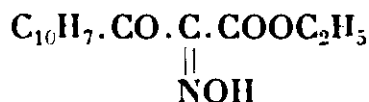
L'aniline réagit avec l'éther β-cétonique au sein du toluène au bain-marie; la réaction est plus rapide en ajoutant une goutte d'acide chlorhydrique; le produit qui se dépose est recristallisé dans l'alcool et fond à 119-120°, C'est l'*α-naphtoylacétanilide*. C₁₀H₇^(α).CO.CH₂.CONH.C₆H₅.

Analyse. — Trouvé : N, 4,74. — Calculé pour C₁₆H₁₅O₂N : N, 4,84.

De la même manière l'*o*-anisidine fournit l'*α-naphtoylacéto-o-anisidide* en cristaux blancs (alcool) F. 124°.

Analyse. — Trouvé : N, 4,30. — Calculé pour C₁₇H₁₇O₃N : N, 4,39.

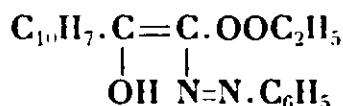
Dérivés de la fonction méthylénique.
α-Naphtoyl-oximinoacétate d'éthyle.



S'obtient en faisant arriver goutte à goutte une solution concentrée de nitrite de sodium dans une solution refroidie d'éther β-célonique dans l'acide acétique, Recristallise dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé : C, 66,21 ; H, 4,91. — Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$; C, 66,41 ; H, 4,91.

Benzène-azo-α-naphtoylacétate d'éthyle.



résulte de la combinaison du chlorure de benzène diazonium avec l'éther cétonique en milieu hydroalcoolique ; l'huile jaune qui se dépose est reprise par l'éther et abandonne des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool propylique.

Analyse. — Trouvé : C, 73,78 ; H, 4,34 ; N, 8,23. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$; C, 73,90 ; H, 3,82 ; N, 8,21.

En remplaçant le chlorure de benzène-diazonium par le chlorure *p*-nitrobenzène-diazonium, on obtient le *p*-nitrobenzène-azo-α-naphtoylacétate d'éthyle qui, recristallisé dans l'alcool propylique fond à 137°,5.

Analyse. — Trouvé : N, 10,79. — Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$; N, 10,74.

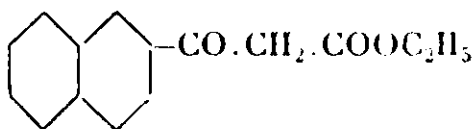
La combinaison avec l'acide amino-1-naphtalène-sulfonique-4 (acide naphthionique) diazoté fournit l'acide *naphthalènesulfonique-4-azo-naphtoylacétate d'éthyle* qui est soluble dans l'eau et teint la laine en bain acide en jaune peu solide à la lumière.

Dérivés du β-naphtoylacétate d'éthyle (M. E. Heberlein).
Sel de cuivre.

S'obtient comme il a été indiqué. Recristallisé dans le chloroforme il se présente en cristaux verts F. 203-204°.

Analyse (électrolytique). — Trouvé : Cu, 10,7. — Calculé pour $(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3)_2 \cdot \text{Cu}$; Cu, 11,4.

β-naphtoylacétate d'éthyle.



Le sel de cuivre est mis en suspension dans l'éther et agité avec de l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu jusqu'à dissolution.

L'éther décanté est lavé à l'eau et distillé au bain-marie ; le résidu huileux cristallise par dessiccation dans le vide et les cristaux fondent à 46°. Ce composé a déjà été décrit par Weizman et Falkner qui indiquent le même point de fusion.

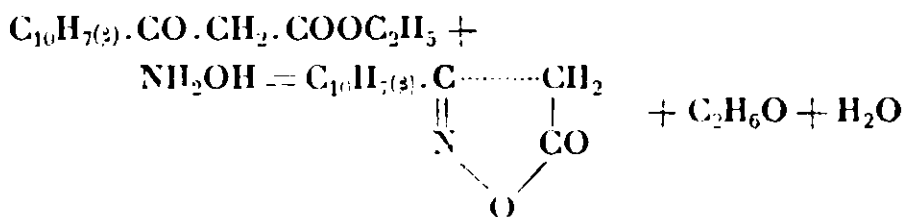
Analyse. — Trouvé : C, 75,57 ; H, 5,81. — Calculé pour $C_{15}H_{11}O_3$: C, 74,38 ; H, 5,78.

Action de l'hydroxylamine.

L'éther β -cétonique réagit avec l'acétate d'hydroxylamine en solution méthylalcoolique bouillante. Le précipité blanc, recristallisé dans l'alcool forme des cristaux blancs F. 159°.

Analyse. — Trouvé : N, 6,52 ce qui correspond à la formule $C_{16}H_{11}O_2N$ qui demande N, 6,63.

Le produit est donc constitué par la β -naphthyl-isoxazolone formé par cyclisation avec départ d'alcool.



On a vu que la même réaction appliquée à l'éther α -naphthyl-acétique s'accompagne de la perte totale du carboxyle.

La β -naphthyl-isoxazolone jouit des propriétés qui sont communes à ces cycles, notamment la réaction du groupe méthylénique. On sait que la phényl-isoxazolone se condense avec la plus grande facilité avec les aldéhydes, les dérivés nitrosés, les chlorures des isatines, etc. (36), Minunni (37) a étudié la réaction des aldoximes sur les éthers β -cétoniques qui, suivant Douleavy et Gilbert (38), conduit aux arylidène-isoxazolones.

β -Naphthyl-isoxazole-indole-indigo.

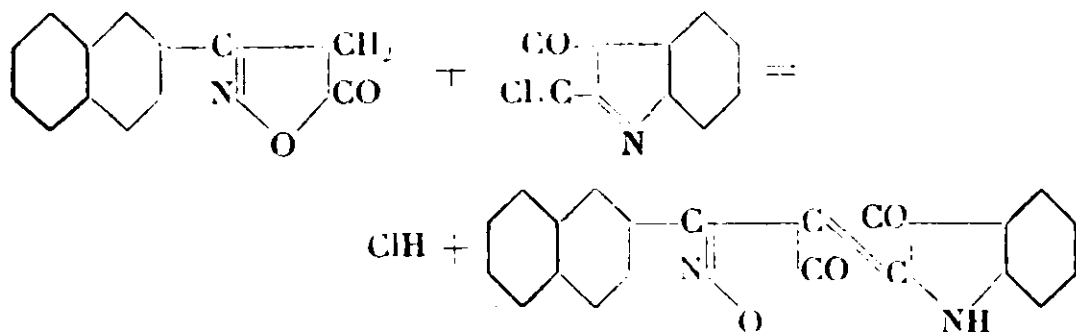
On chauffe dans un ballon 5 g. d'isatine avec 10 cm³ de benzène anhydre et 5 g. de perchlorure de phosphore jusqu'à cessation du dégagement d'acide chlorhydrique. On refroidit et essore les cristaux du chlorure d'isatine (1,5 g.) les redissout dans le benzène, ajoute 1,5 g. de β -naphthyl-isoxazolone et on fait bouillir. Les cristaux foncés qui se déposent sont recristallisés dans le chloroforme, ce sont des aiguilles rouge foncé F. 250°.

Analyse. — Trouvé : N, 8,52. — Calculé pour $C_{21}H_{12}O_3N_2$: N, 8,23.

La réaction est la suivante :

(36) A. WAHL et A. MEYER, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, 3, 951.

(37) MINUNNI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1928, 58, 485.



De la même manière la chloro-7-isatine fournit le dérivé chloré du composé précédent : le β -naphthyl-isoxazole-2-(chloro-7)-indole-indigo qui forme des cristaux violets (chloroforme) F. 214-226°.

Analyse. — Trouvé : N, 7,45. — Calculé pour $C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$: N, 7,51.

Enfin la diméthyl-5.7-isatine donne le β -naphthyl-isoxazole-2-(diméthyl-5.7)-indole-indigo en cristaux violets F. 190-191°.

Analyse. — Trouvé : N 7,46. — Calculé pour $C_{23}H_{16}O_3N_2$; N, 7,61.

Action des hydrazines.

Les hydrazines fournissent les β -naphthyl-pyrazolones.

β -naphthyl-3-pyrazolone-5.

Se forme en chauffant au B.-M. une solution alcoolique d'éther. β -cétonique avec l'hydrate d'hydrazine et quelques gouttes d'acide acétique. Cristaux blancs (alcool) F. 190°.

Analyse. — Trouvé : N, 13,01. — Calculé pour $C_{15}H_{10}ON_2$; N, 13,33.

β -Naphthyl-3-phényl-1-pyrazolone-5.

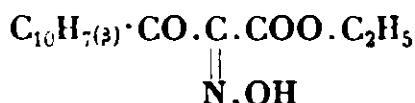
S'obtient en remplaçant dans la préparation précédente l'hydrate d'hydrazine par la phénylhydrazine. Cristallise dans l'alcool et fond à 127°5.

Analyse. — Trouvé : N, 9,63. — Calculé pour $C_{19}H_{14}ON_2$; N, 9,79.

β -Naphthyl-3-p-nitrophényl-1-pyrazolone-5.

Se prépare comme les précédents avec la *p*-nitrophényl-hydrazine. Recristallisée dans le chlorobenzène, elle fond à 235°.

Analyse. — Trouvé : C, 68,95 ; H, 4,10 ; N, 10,23. — Calculé pour $C_{19}H_{13}O_3N_3$; C, 68,88 ; H, 3,92 ; N, 12,60.

Isonitroso-β-naphtoylacétate d'éthyle.

Se prépare comme son isomère par l'action du nitrite de sodium sur la solution refroidie de l'éther β-cétonique dans l'acide acétique. Cristallisé dans le benzène, il forme des aiguilles hanches F. 153°.

Analyse. — Trouvé : N, 5,12. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$; N, 5,15.

Le dérivé isonitrosé se dissout, à chaud, dans la soude étendue, la solution précipite par un acide et fournit l'acide β-naphtoyl-isonitroso-acétique F. 140°.

Analyse. — Trouvé : N, 5,58. — Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$; N, 5,76.

β-Naphtoyl-acétanilide.

On l'obtient en faisant bouillir le β-naphtoylacétate d'éthyle avec de l'aniline au sein du toluène jusqu'à commencement de cristallisation. On refroidit et reprend par l'éther, élimine l'aniline par agitation avec un acide et concentre. Le produit recristallisé dans l'alcool fond à 130-131°.

Analyse. — Trouvé : N, 4,66. — Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$; N, 4,84.

Colorants dérivés de l'α et de la β-naphtyl-pyrazolone.

La première matière colorante pyrazolonique est la *tartrazine* dont la découverte, par Ziegler (39) remonte à 1884. Elle fut obtenue par la condensation de la *p*-sulfo-phényl-hydrazine sur l'acide di-oxytartrique. Ziegler montra, en 1893, qu'on peut aussi arriver au même colorant au départ de l'éther oxalacétique. Ce n'est que plus tard que la véritable constitution de la tartrazine fut reconnue comme un dérivé de la pyrazolone par Knorr (40).

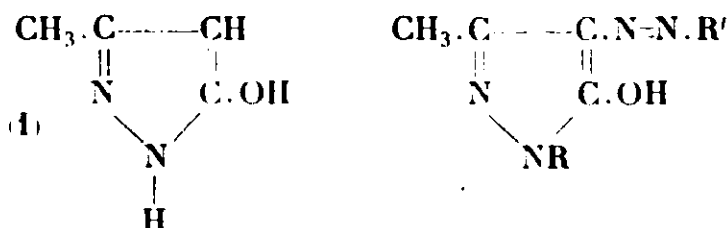
A partir de ce moment, l'éther acétylacétique et d'autres éthers β-cétoniques ont servi de matières premières pour l'obtention d'un certain nombre de matières colorantes qui sont actuellement des produits commerciaux. C'est ainsi que les azoïques dérivés de diverses pyrazolones constituent un groupe spécial dénommé *colorants de la pyrazolone* parmi lesquels la tartrazine a toujours encore conservé son importance. Ces colorants sont généralement préparés en condensant d'abord l'éther β-cétonique avec une hydrazine ou un de ses dérivés substitués et en combinant la pyrazolone qui en résulte avec un sel de diazouium. La pyrazolone réagit sous la forme énolique et se comporte comme un composé hydroxyle

(38) DOULEAVY et GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 59, p. 1072.

(39) ZIEGLER et LOCHER, *Ber.*, 1887, 20, 834.

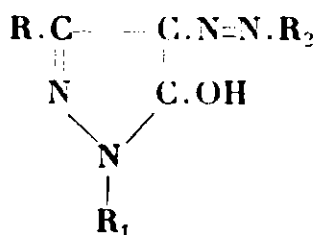
(40) KNORR, *Ber.*, 1888, 21, 1204.

cyclique : phénol ou naphтол. Ainsi l'éther acétylacétique donne des méthyl-3-pyrazolones-5 de formule (I)



qui par copulation avec un diazoïque $\text{R}' - \text{N} = \text{N} - \text{Cl}$ fournit un colorant (II) suivant que R ou R' ou les deux renferment des groupes solubilisants ou n'en contiennent pas, les colorants sont solubles et peuvent teindre, ou bien ils forment des pigments insolubles.

L' α -naphtoylacétate d'éthyle se condense, comme on l'a vu, avec l'hydrazine, la phénylhydrazine et la *p*-nitrophénylhydrazine et les pyrazolones résultantes peuvent être combinées avec les diazoïques. Nous nous sommes limités à l'étude des colorants que fournissent les acides aminobenzène ortho, méta et *p*-sulfoniques ainsi que l'acide amino-1-naphtalène-sulfonique-4, diazotés. Les propriétés tinctoriales de ces colorants ont été comparées avec celles des colorants analogues dérivés de la méthyl-3-pyrazolone et de la phényl-3-pyrazolone. C'est-à-dire que la comparaison a porté sur les azoïques répondant à la formule générale.



dans laquelle on a fait successivement $\text{R} = \text{CH}_3$, acétylacétate d'éthyle ; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, benzoylacétate d'éthyle ; $\text{R} = \text{C}_{10}\text{H}_7$, α et β -naphtoylacétate d'éthyle ; $\text{R}_1 = \text{H}$, hydrate d'hydrazine, et $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, phénylhydrazine et enfin R_2 étant le diazoïque des acides ortho sulfanilique, métanilique, *p*-sulfanilique, et naphtionique.

La copulation se fait en milieu alcalin ou neutre après avoir neutralisé l'acidité minérale au papier rouge Congo du diazoïque par de l'acétate de sodium. Les colorants ont été précipités après la copulation en acidifiant, (l'acide sulfonique du colorant se sépare généralement), ils ont été purifiés soit par redissolution et recristallisation dans l'alcool bouillant quand c'était possible soit par dissolution dans le carbonate de sodium et acidification. La pureté des produits a été contrôlée par le dosage de l'azote (*). Ce sont des colorants acides qui teignent la laine en nuances jaunes plus ou moins verdâtres, ceux dérivés de l'acide naphtionique ont une

(*) Voir GOEDKOOP, *Contribution à l'étude de l' α -naphtoylacétate d'éthyle et ses dérivés*. Thèse Paris, octobre 1937, et HEBERLEIN, Thèse Paris, juillet 1937.

teinte plus orangée. En général, la solidité à la lumière ne subit pas de grandes variations avec la constitution, toutefois les produits dérivés de l' α -naphthoyl-pyrazolone montrent une bonne solidité et n'ont presque pas été altérés par une exposition de 60 jours à la lumière du jour au printemps. La solidité au lavage est meilleure pour les dérivés de la phénylhydrazine que pour ceux de l'hydrazine. Mais, bien que ces produits présentent de bonnes solidités, la difficulté qu'on éprouve à préparer les acides naphthoïques, en diminue l'intérêt pratique.

(Laboratoire de Chimie Tinctoriale
du Conservatoire National des Arts et Métiers.)

N° 53. — Note sur la décoloration de la fluorescéine;
par **MM. V. BRUSTIER, P. VALDIGUIÉ et P. BLANC.**

(6.12.1938.)

Le problème de la décoloration de la fluorescéine peut se poser pour les géologues. Sur la demande de l'un d'eux, nous avons eu à rechercher le moyen de décolorer l'eau d'un puits accidentellement colorée à la suite d'expériences faites sur une nappe voisine.

Bien que la fluorescéine ne soit pas toxique au taux infime réalisé en hydrologie, il est utile de pouvoir priver les eaux d'alimentation de la coloration et surtout de la fluorescence qu'elle provoque.

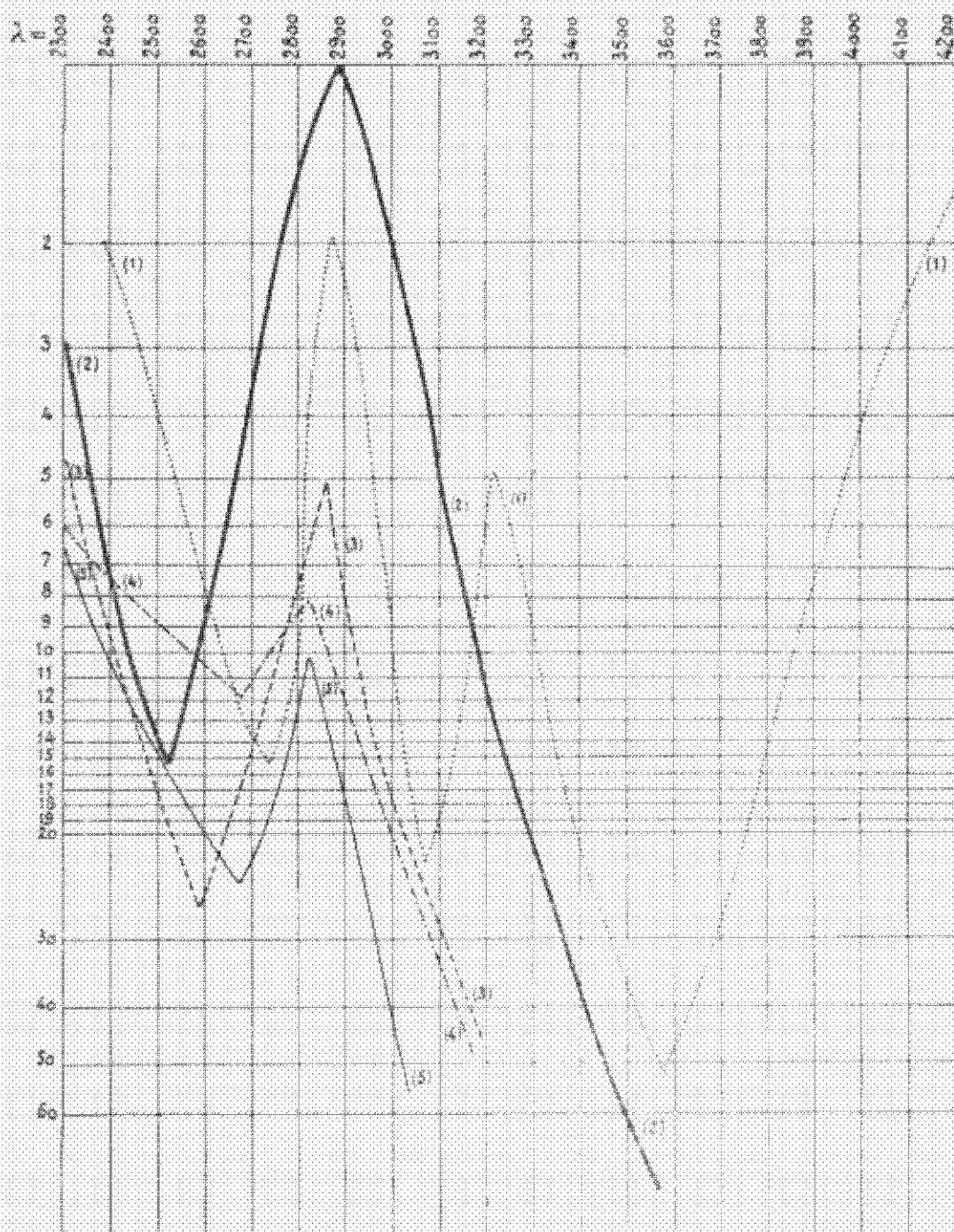
La fluorescéine utilisée par les géologues est le sel disodique ou uranine; on lui attribue classiquement la structure quinoïde.

Techniques de décoloration. — Nous avons essayé plusieurs procédés : acidification, réduction, oxydation. Les acides forts suppriment la fluorescence mais non la teinte jaune de l'uranine. La réduction (H en milieu alcalin, hydrosulfites) élimine la fluorescence sans décolorer la solution; la fluorescine formée est jaune. L'oxydation aurait pu amener l'ouverture de l'un des noyaux, mais les dérivés du fluorane sont assez résistants aux agents chimiques et en particulier à O_2H_2 ou à $HONa + O_2H_2$ (Karczag) (1). L'action directe de divers oxydants (persulfates, MnO_4K , O_2H_2) s'est révélée inefficace. Nous avons pu cependant obtenir deux moyens de décoloration : a) par l'hypochlorite de soude en présence d'un acide; b) par $MnO_4K + O_2H_2$ en milieu acide.

a) Nos essais ont porté sur des solutions d'uranine à 1 0/00 et à 0,2 0/00. L'addition d'hypochlorite de soude du commerce atténue la fluorescence et fait virer la coloration vers l'orangé. Un acide dilué, quel qu'il soit, ajouté en proportion convenable décolore parfaitement le mélange qui reste limpide. Pour 10 cm³ de la solution à 0,2 0/00 il faut ajouter dans l'ordre : 0,5 cm³ de $ClONa$ et 0,2 cm³ d'acide citrique à 10 0/0. Nous avons choisi cet acide en raison de son absence de toxicité : (CH_3 , CH_3COOH , acide tartrique conviennent également). L'hypochlorite utilisé titrait 16,4 degrés chloro-

(1) KARCZAG L., *Biochem. Z.*, 1922, 132, 270.

métriques. Pour 10 cm³ de solution à 1 0/00, les proportions optima sont : 1,5 cm³ de ClONa, 0,6 cm³ d'acide citrique. La décoloration ne se produit plus pour des doses moindres de réactifs; une plus grande quantité d'acide laisse au mélange une teinte jaune. Par contre, lorsque la décoloration est obtenue, un excès d'acide ou d'hypochlorite ne provoque pas la réapparition de la teinte jaune. La solution décolorée se maintient incolore et limpide durant plusieurs mois, même au contact de l'air. Son p_H est de 6.



Franine à 0,2 0/0 : (1) sol. aqueuse ; (2) sol. aqueuse fraîchement décolorée par ClONa ; (3) sol. aqueuse ancienne décolorée par ClONa ; (4) sol. alcoolique décolorée par ClONa ; (5) sol. aqueuse décolorée par MnO₂K. En ordonnées, log. des épaisseurs en mm.

b) La décoloration de 10 cm³ de solution à 0,2 0/00 peut encore être obtenue par 0,2 cm³ de MnO₄K à 3 0/0, 0,1 cm³ de ClH pur (ou de SO₄H₂) et 0,15 cm³ de O₂H₂. La décoloration est aussi complète que par la première méthode. Pour 10 cm³ de la solution à 1 0/00 les proportions de réactifs nécessaires sont respectivement : 0,9-0,5 et 1 cm³. L'inconvénient de cette technique est de nécessiter une acidification importante; le p_H final est de 1,5.

Ces recherches pratiques nous ont amenés à étudier le processus chimique des modifications observées. Nous avons cherché à établir s'il se forme un corps nouveau ou s'il s'agit d'une isomérisation. Cette seconde hypothèse semblait plus acceptable après les recherches sur la fluorescéine lactonique incolore de Fischer et Hoffmann (2) qui ont déjà obtenu non cette forme lactoïde mais des dérivés d'addition incolores avec la quinoléine ou la pyridine. Nous avons donc étudié les spectres d'absorption ultraviolette de l'uranine avant et après décoloration soit par l'hypochlorite en solution aqueuse et en solution alcoolique, soit par le permanganate. La solution alcoolique de fluorescéine acide se décolore bien par l'hypochlorite mais l'addition de ce réactif suffit à faire apparaître la fluorescence nette du sel alcalin; c'est donc ce dernier qui est ultérieurement décoloré. Les spectres de la fluorescéine ont déjà été étudiés par Orndorff, Gibbs et Shapiro (3), Orndorff et Vose (4). Au cours de notre étude nous avons eu connaissance des travaux de M^{me} Ramart-Lucas (5) montrant par la spectrographie l'existence des formes quinoïde et lactoïde de la fluorescéine. Nos résultats sont conformes aux siens pour la fluorescéine alcaline en solution aqueuse (courbe 1). Après décoloration par l'un ou l'autre procédé, les spectres de nos solutions sont modifiés; ils ne présentent plus qu'une bande, celle de l'ultraviolet moyen, avec une intensité soit accrue (courbe 2), soit diminuée (courbes 3, 4, 5). Cette absorption est très comparable à celle que donnent les éthers à forme lactoïde. Il semble donc du point de vue spectrographique que nous obtenons la forme lactoïde incolore de la fluorescéine ou de son sel de sodium. Cependant, nos techniques de décoloration agissant par oxydation, il convient de se demander si ce processus assez fort d'oxydation ne provoque qu'une transposition moléculaire ou s'il forme un nouveau corps incolore. Nous poursuivons nos recherches pour essayer de répondre à cette question.

(2) FISCHER O. et HOFFMANN W., *Ber.*, 1914, **47**, 1578.

(3) ORNDORFF W. R., GIBBS R. C. et SHAPIRO C. V., *Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 819

(4) ORNDORFF W. R. et VOSE R. S., *Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1896.

(5) M^{me} RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1937, **295**, 864 et 1409.

N° 54. — Formation d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques : I. — Photoxydation de l'iodure de méthylène; par Guy EMSCHWILLER.

(7.12.1938.)

L'oxydation photochimique de divers iodures organiques produit de l'anhydride iodique; les rendements sont les plus élevés dans le cas de l'iodure de méthylène.

Les quantités d'anhydride iodique vont croissant au cours de la photoxydation de l'iodure de méthylène en système clos, pour diminuer dès qu'elle est terminée; il y a en effet consommation d'anhydride iodique par d'autres produits de l'oxydation, le formaldéhyde en particulier. La production d'anhydride iodique est donc liée essentiellement à la présence de l'iodure de méthylène. Mais l'anhydride iodique n'est pas un produit primaire de la photoxydation de l'iodure de méthylène, car sa production est beaucoup plus faible lorsqu'on opère par irradiation d'un courant d'oxygène entraînant de l'iodure de méthylène. Le rapprochement d'expériences effectuées avec ou sans circulation d'oxygène permet aussi de reconnaître que la photoxydation de l'iodure de méthylène s'accompagne de phénomènes de catalyse oxydante.

Diverses interprétations de tous ces faits sont proposées et discutées. L'hypothèse d'une union directe de l'oxygène et d'iode électrochimiquement excité est envisagée, puis deux mécanismes où la production d'anhydride iodique est reliée à la formation de composés organiques oxyiodés, la question se posant de savoir si ces composés oxyiodés sont issus directement de l'oxydation de l'iodure organique où s'ils résultent de l'oxydation secondaire du formaldéhyde produit par photoxydation de l'iodure. Le rôle catalytique pourrait être tenu soit par des peroxydes soit par des dérivés oxyiodés.

1. L'étude de l'oxydation photochimique des composés organiques permet d'apporter une contribution toute spéciale à la connaissance du mécanisme des réactions d'oxydation. D'une part, grâce aux données concernant les modalités mêmes de l'utilisation de la lumière, on dispose d'arguments supplémentaires pour essayer de reconstituer le schéma de l'oxydation. Et aussi, les oxydations par voie photochimique étant le plus souvent effectuées à des températures basses ou peu élevées, on peut espérer y révéler des produits qui auraient échappé, par suite de réactions thermiques secondaires, dans des expériences réalisées à de hautes températures, et éclairer par conséquent d'un jour nouveau le processus des transformations.

C'est ainsi qu'en 1935, dans une communication à la Société chimique de France (1), j'ai signalé la production d'anhydride iodique par oxydation photochimique d'iodures organiques. C'est en étudiant les produits de la photoxydation à froid de l'iodure de méthylène que j'avais découvert ce fait nouveau; les rendements en anhydride iodique, rapportés à l'iode total libéré, sont alors relativement notables et peuvent atteindre 10 0/0. Mais le phénomène existe aussi, plus ou moins marqué, pour bien d'autres

iodures; par exemple, l'oxydation photochimique des iodures de méthyle et d'éthyle donne des quantités d'anhydride iodique si faibles qu'elles m'avaient échappé au cours d'étude antérieures où je ne les avais pas spécialement recherchées.

Considérant comme est difficile à réaliser l'union directe de l'iode et de l'oxygène, il m'est apparu qu'il pouvait y avoir là un phénomène intéressant à élucider, touchant au mécanisme même de l'oxydation des dérivés iodés.

C'est le cas de l'iodure de méthylène que j'ai d'abord plus particulièrement étudié, parce que c'est alors que les rendements en anhydride iodique sont les plus élevés. Je dois mentionner que, postérieurement à ma communication de 1935, un mémoire de R. A. Gregory et D. W. G. Style (2) a paru en 1936 sur l'oxydation photochimique de l'iodure de méthylène. Ces auteurs ont étudié l'oxydation de l'iodure gazeux, tandis que mes recherches avaient jusqu'alors eu trait à l'iodure liquide. Ils n'ont pas signalé la production de dérivés oxygénés de l'iode; mais ils ont supposé la formation de peroxydes, tels qu'un peroxyde de méthylène CH_2O_2 , et annoncé qu'ils montreraient dans une publication ultérieure l'existence de produits à fort pouvoir oxydant issus de la réaction. Il m'est permis de penser qu'il s'agit là précisément de dérivés oxyiodés.

2. Les produits de l'oxydation photochimique de l'iodure de méthylène liquide. — Il est remarquable que l'iodure de méthylène liquide, bien qu'il absorbe fortement les radiations ultraviolettes, est à peine sensible à leur action quand il est seul (3, 4) mais il subit en présence d'oxygène une décomposition relativement rapide (*). J'ai opéré d'abord en enfermant tout simplement de l'iodure de méthylène liquide dans un ballon de silice ou de verre rempli d'oxygène que j'exposais, en le réfrigérant par immersion dans de l'eau courante froide, aux radiations d'une lampe à vapeur de mercure, type George, alimentée sous 220 volts continu. L'oxydation de 0,5 cm³ d'iodure dans un ballon de silice peut être achevée en une vingtaine d'heures à 20° si la lampe n'est pas usagée. Quand l'expérience est terminée, l'hémisphère supérieur du ballon est recouvert d'une multitude de cristaux d'iode, dont la taille et l'aspect varient avec les modalités expérimentales; les cristaux sont petits et extrêmement nombreux lorsque l'oxydation a été rapide (silice), beaucoup plus gros et plus rares lorsque l'oxydation a été lente (verre). L'hémisphère inférieur apparaît tout tartiné d'un dépôt blanchâtre ou brunâtre. *Il est manifeste que l'oxydation se produit surtout en phase gazeuse.*

Les produits de l'oxydation peuvent être scindés en deux groupes, les produits gazeux ou volatils faciles à extraire et les

(*) K. E. GIBSON et T. IRDALE (*Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 571) ont annoncé avoir trouvé un rendement quantique de 0,58 pour la photolyse de l'iodure de méthylène; il est à craindre que, malgré les précautions que ces auteurs disent avoir prises, leurs expériences n'aient pas été effectuées en l'absence totale d'oxygène.

produits solides qui demeurent adhérents aux parois. Les produits solides que j'ai identifiés sont l'iode, l'anhydride iodique et un polymère du formaldéhyde, polyoxyméthylène fusible vers 170° ; ils sont facilement séparables, l'iode d'abord par extraction au benzène anhydre, puis l'anhydride iodique par dissolution rapide dans un peu d'eau. J'ai démontré de façon certaine la présence d'acide iodique dans cette solution aqueuse; la solution est acide et réagit sur l'iodure de potassium sans présenter les réactions des peroxydes; les dosages iodométriques et acidimétriques permettent de prouver qu'il s'agit bien d'acide iodique et non d'un autre acide oxygéné de l'iode.

L'oxyde de carbone prédomine dans le mélange gazeux. Parmi les produits volatils, j'ai caractérisé le formaldéhyde et l'acide formique. Le formaldéhyde a été dosé par précipitation au moyen de 1.3-diméthylcyclohexanedione; l'acide formique, reconnu par la réaction de l'oxyde de mercure, a été titré acidimétriquement en admettant qu'il était le seul acide présent. Mais il n'est pas douteux qu'il y ait au moins un autre produit volatil, que je n'ai pas identifié; en effet, les quantités de permanganate de potassium consommées en milieu alcalin par la solution des produits volatils sont toujours supérieures à celles qui correspondraient à l'oxydation du formaldéhyde et de l'acide formique trouvés; ce produit ne réduit pas à froid la liqueur de Fehling comme le ferait l'aldéhyde glycolique dont j'ai reconnu la production par photoxydation de l'iodure de vinyle (5); c'est peut-être du glyoxal, corps dont Benrath semble avoir démontré la formation par éclaircissement de solutions de formol en présence de chlorure ferrique (6); R. A. Gregory et D. W. G. Style ont cru démontrer la production de glycol par photoxydation de l'iodure de méthylène, mais il ne peut s'agir ici de ce composé qui n'est pas volatil. La somme des rendements en formaldéhyde libre ou polymérisé et acide formique a été dans mes expériences de l'ordre de 80 0/0 quand la lampe à vapeur de mercure était usagée (le rendement en oxyde de carbone était alors de l'ordre de 10 0/0), mais beaucoup inférieure (environ 60 0/0) quand la lampe était neuve. Ces résultats s'accordent d'ailleurs avec ceux de R. A. Gregory et D. W. G. Style qui ont trouvé davantage de formaldéhyde (et moins d'oxyde de carbone) en filtrant les radiations de la lampe à mercure à travers une solution de chromate de potassium. Les radiations de grande fréquence semblent donc favoriser la production de composés autres que le formaldéhyde et l'acide formique; mais il est important de noter que, de toute manière, rien n'est changé en ce qui concerne la production de l'anhydride iodique. Il faut aussi noter que la production d'acide formique n'est pas moindre dans le verre que dans la silice.

3. Rendements en anhydride iodique. — Les rendements en anhydride iodique sont d'autant plus faibles que les récipients sont plus transparents à l'ultraviolet, comme il apparaît sur les résultats suivants qui concernent l'oxydation complète de $0,5 \text{ cm}^3$ d'iodure de méthylène enfermé dans des ballons de 250 cm^3 environ remplis d'oxygène :

Nature du ballon	Durée de l'irradiation	Rendement en anhydride iodique
silice pure.....	47 heures	6 0/0
silice impure....	64 —	7
verre Pyrex.....	82 —	7,4
verre ordinaire..	95 —	8,7

Ce fait est dû à la consommation d'anhydride iodique par des réactions secondaires que favorisent les radiations ultraviolettes. Aussi bien observe-t-on une diminution des teneurs en anhydride iodique si l'irradiation est poursuivie après que tout l'iodure de méthylène a été oxydé (le rendement tombe à 1,2 0/0 par irradiation de 260 heures dans la silice pure) ou si l'on abandonne alors le système dans l'obscurité (rendement de 3,8 0/0 après 50 heures d'irradiation dans la silice et 19 jours dans l'obscurité). A ce sujet j'ai reconnu qu'à froid l'anhydride iodique est sans action sur l'iodure de méthylène, qu'il oxyde l'acide formique en présence des radiations ultraviolettes et le formol même en l'absence de lumière, la transformation étant alors accélérée par la présence d'acide formique.

Malgré les réactions secondaires qui en consomment, les quantités d'anhydride iodique produites vont croissant au cours de la photoxydation tant qu'il y a de l'iodure de méthylène et ne commencent à diminuer que lorsqu'il n'en reste plus. Voici quelques résultats d'expériences réalisées, avec des durées variables d'éclairement, dans un ballon de silice; l'oxydation complète de l'iodure de méthylène était produite après 10 heures d'irradiation; les pourcentages sont rapportés à la quantité d'iodure de méthylène effectivement oxydée :

Durée d'irradiation	Iode cm ³ N/10	Acide iodique		Acide formique		Formaldéhyde	
		cm ³ N/10	0/0	cm ³ N/10	0/0	mg	0/0
7 heures	17,6	1,65	8,6	4,75	49,4		
17 —	52,2	4,15	7,4	11,95	42,5	31,8	37,6
29 —	86,3	6,0	6,3	16,2	35,2	70,5	51
40 —	113	7,5	6,2	23,2	37,5	78	43,1
64 —	116	6,2	5,1	20,9	34,3	67,2	36,6
96 —	115,7	4,6	3,9	22,3	37	61,3	31

Il est par conséquent indiscutable que la production d'anhydride iodique est liée essentiellement à la présence d'iodure de méthylène.

Voici enfin quelques résultats concernant l'influence de la température; lorsque la photoxydation est effectuée à 100°, on ne retrouve plus que des traces d'anhydride iodique; à 50° les quantités en sont du même ordre de grandeur qu'à 20° (la vitesse d'oxydation est alors beaucoup plus grande; l'oxydation de 0,5 cm³ d'iodure fut complète en 14 heures dans un ballon de silice impure, au lieu de 64 heures à 20°).

4. Photoxydation par circulation de vapeur d'iodure de méthylène. — Puisque de l'anhydride iodique était consommé dans les expériences précédentes par suite de réactions secondaires que favorise la lumière, je pouvais penser en trouver davantage en soustrayant les produits de l'oxydation à l'action de la lumière aussitôt après

qu'ils ont été formés. Au lieu d'opérer en système clos, j'ai fait passer un courant d'oxygène entraînant de la vapeur d'iodure de méthylène dans des tubes de verre Pyrex irradiés, suivant un dispositif assez comparable à celui de R. A. Gregory et D. W. G. Style, mais plus simple. Mais, bien au contraire, la production d'anhydride iodique a été beaucoup moindre qu'en système clos.

On trouve en vérité dans le tube laboratoire et dans la suite de l'appareil un dépôt brunâtre soluble dans l'eau, dont la solution ne possède pas exactement les propriétés de l'acide iodique. Elle libère bien de l'iode par action sur l'iodure de potassium en milieu acide, mais son acidité initiale est faible; la quantité d'iode libérée avant acidification au moyen d'un acide fort est infime, tandis que pour l'acide iodique elle est égale au sixième de la quantité totale libérée après acidification. Il s'agit pourtant bien d'un dérivé iodé, mais je n'en ai pas disposé de quantités suffisantes pour pouvoir le soumettre à une étude approfondie. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'une combinaison connue d'anhydride iodique et d'oxydes inférieurs de l'iode; faut-il penser à une combinaison ou à un mélange d'anhydride iodique et d'un dérivé iodosé (par exemple $\text{CH}_2\text{I}_2\text{O}-\text{I}_2\text{O}_5$)? Quoi qu'il en soit les quantités d'iode libérées en milieu acide sont 3 à 4 fois plus faibles que dans les expériences en système clos, pour une même masse d'iodure de méthylène oxydé.

Dans ces expériences par circulation il se fait aussi beaucoup moins d'acide formique, qui apparaît comme un produit secondaire dû à l'oxydation du formaldéhyde. Il semble bien aussi prouvé que *l'anhydride iodique n'est pas un produit primaire de la photoxydation de l'iodure de méthylène.*

5. La photoxydation de l'iodure de méthylène s'accompagne de phénomènes de catalyse oxydante. — Ce dernier fait important, qu'il faut signaler avant tout essai d'interprétation, a été établi en rapprochant les résultats d'expériences effectuées dans un même ballon avec ou sans circulation d'oxygène. Dans un premier essai l'iodure fut enfermé dans un ballon de silice en présence d'oxygène, dans le deuxième un courant rapide d'oxygène traversait, pendant toute la durée de l'irradiation, le ballon renfermant la même quantité d'iodure de méthylène ($0,3 \text{ cm}^3$). L'oxydation fut terminée en 20 heures dans le premier cas; elle exigea plus de 80 heures d'éclairement dans le second. Conformément aux résultats déjà rapportés, il fut récolté dans la deuxième expérience très peu de produit réagissant sur l'iodure de potassium en milieu acide et peu d'acide formique. Voici des résultats analytiques :

	1 ^{re} expérience sans circulation d'oxygène	2 ^{me} expérience avec circulation d'oxygène
Durée d'irradiation.....	20 heures	81 heures
Iode libéré par action sur IK acide.....	$5 \text{ cm}^3 \text{ N}/10$	$0,6 \text{ cm}^3 \text{ N}/10$
Formaldéhyde.....	30,6 mg	58 mg
Acide formique.....	$11,55 \text{ cm}^3 \text{ N}/10$	$3,55 \text{ cm}^3 \text{ N}/10$

Le courant rapide d'oxygène ayant, dans la deuxième expérience, entraîné tous les produits de la réaction, on doit admettre qu'il en est dont la présence accélère l'oxydation de l'iodure de méthylène. Des phénomènes de catalyse oxydante doivent donc intervenir dans les expériences en système clos; ils peuvent aussi jouer un rôle, dans une moindre mesure, dans les expériences par circulation d'oxygène.

Il ne paraît pas que l'iode puisse intervenir comme sensibilisateur photochimique, comme le fait le chlore dans l'oxydation du chlorure de méthylène étudiée par W. Brenschede et H.-J. Schumacher (7); dans les expériences de ces auteurs, les radiations actives étaient absorbées uniquement par l'halogène, ce qui n'est pas le cas ici. J'ai d'ailleurs reconnu que la photoxydation de l'iodure de méthylène en système clos n'est pas plus rapide quand de l'iode est introduit d'avance (*).

Recherchant les causes de la formation de l'anhydride iodique, il nous faut donc justifier tout à la fois sa production plus abondante en système clos et les phénomènes de catalyse.

Sur les causes de la formation de l'anhydride iodique.

6. Parmi les différents types d'explication qui peuvent être envisagés, il nous faut examiner d'abord l'hypothèse d'une union directe de l'oxygène et de l'iode, moléculaire ou atomique. C'est un fait que je n'ai jamais obtenu d'oxydes d'iode ni d'anhydride iodique par irradiation de mélanges d'iode et d'oxygène, en utilisant les mêmes dispositifs que pour l'oxydation photochimique de l'iodure de méthylène. Il faudrait donc admettre que l'action de la lumière sur l'iodure de méthylène produise de l'iode dans un état spécial susceptible de s'unir à l'oxygène, par exemple de l'iode atomique dans un état particulier d'excitation électronique. C'est une supposition qu'il est difficile de soumettre au contrôle direct de l'expérience. Des arguments peuvent être recherchés dans la connaissance du comportement à la lumière en présence d'oxygène de différents iodures organiques; je rapporte dans un deuxième Mémoire l'ensemble de mes observations à cet égard; ce que je retiendrai ici c'est que les iodures d'éthylène et d'acétylène ne produisent pas trace d'anhydride iodique quand ils sont irradiés en présence d'oxygène. Pour demeurer dans le cadre de la même hypothèse, il serait nécessaire d'admettre que l'iode issu de la photolyse des iodures d'éthylène et d'acétylène n'est pas dans le même état que l'iode issu de la photolyse des autres iodures, iodures de méthylène et d'éthylidène, iodures de méthyle et d'éthyle, etc.. Cela n'est pas impossible et j'ai déjà fait remarquer que l'étude de la photo-

(*) Il semble que dans ce cas les rendements en anhydride iodique soient diminués. Cela fut très net dans une expérience effectuée dans un ballon en verre Pyrex :

Irradiation de 0.5 cm ³ de CH ₃ I ₂	Durée de l'oxydation	Rendement en anhydride iodique
en l'absence d'iode.....	82 heures	7,4 0/0
en présence de 2 g d'iode...	90 —	2,9

lyse révèle une solidarité entre atomes d'iode dans les molécules des dérivés diiodés symétriques au lieu d'une solidarité entre atomes d'iode et d'hydrogène dans les molécules des autres dérivés iodés (4, 8, 9). L'interprétation des spectres d'absorption ultraviolets pourrait fournir sur ce sujet des renseignements plus précis; j'ai étudié les spectres de tous ces dérivés iodés dans le domaine 2200-3600 Å; ce sont des spectres continus non interprétables dans l'état actuel des connaissances physiques; mais il faut bien reconnaître que rien apparemment ne distingue le spectre d'absorption de l'iodure d'éthylène de ceux des iodures de méthylène, d'éthylidène ou d'éthyle.

Quoi qu'il en soit de la valeur de ce genre d'explication, je dois faire observer que les iodures d'éthylène et d'acétylène sont précisément les seuls qui ne s'oxydent pas en présence des radiations ultraviolettes (4, 8); en conséquence il n'est pas douteux que la production d'anhydride iodique soit liée à l'existence même de phénomènes d'oxydation.

7. Comme il est produit beaucoup moins d'anhydride iodique dans les expériences par circulation, on est en droit de se demander s'il ne résulte pas de réactions secondaires d'oxydation. Et comme dans ces expériences il est aussi produit beaucoup moins d'acide formique, un lien peut être recherché entre la production de l'anhydride iodique et l'oxydation du formaldéhyde.

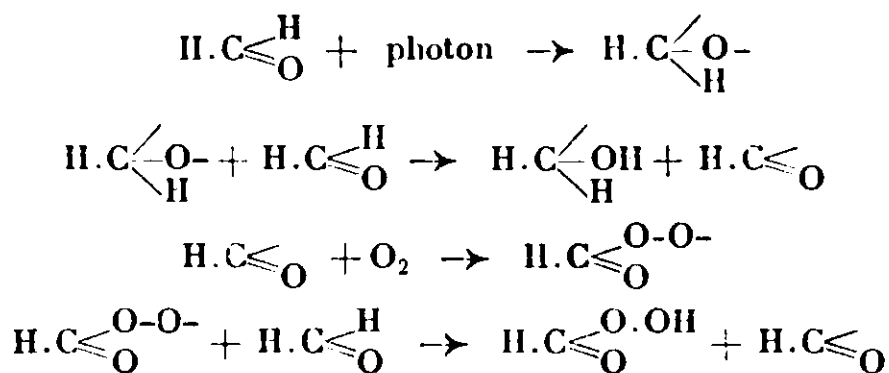
Il est connu que l'oxydation des aldéhydes donne des peroxydes; bien que cette réaction ne paraisse pas avoir été signalée, on peut imaginer que des peroxydes seraient éventuellement capables d'oxyder l'iode, comme le peut faire l'eau oxygénée (voir, entre autres, H. A. Liebhafsky [10]). Effectivement j'ai constaté que l'oxydation du formaldéhyde en présence d'iode donne naissance à une substance qui réagit sur l'iodure de potassium acidifié, alors que rien de semblable n'a lieu quand on éclaire séparément en présence d'oxygène du formaldéhyde ou de l'iode. Il en est de même avec l'acide formique. Etant donné qu'inversement l'anhydride iodique peut oxyder le formaldéhyde et l'acide formique, il n'est pas surprenant que les quantités qu'on en peut trouver soient faibles. Mais rien ne prouve qu'il s'agisse ici d'une action directe d'un peroxyde sur l'iode, attendu que des dérivés iodés pourraient être produits par action de l'iode sur le formaldéhyde ou l'acide formique.

Mais dans le cas de l'oxydation de l'iodure de méthylène, comme il est établi que la production d'anhydride iodique est liée à la présence d'iodure de méthylène, il faudrait envisager une action des peroxydes non sur l'iode mais bien sur l'iodure de méthylène.

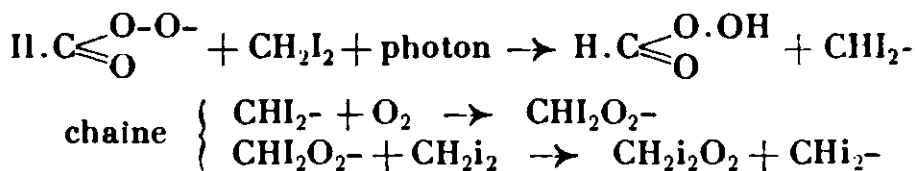
J'ai procédé à des expériences de photoxydation de l'iodure de méthylène en présence soit de formaldéhyde soit d'acide formique introduits d'avance. On ne trouve plus que de très petites quantités d'anhydride iodique dans le cas de l'addition d'acide formique, ce qui ne saurait surprendre étant donné que la présence d'acide formique favorise beaucoup la réaction du formaldéhyde sur l'anhydride iodique. L'addition de formaldéhyde change peu la

production de l'anhydride iodique quand l'iodure de méthylène est oxydé en système clos, mais quand on irradie un courant d'oxygène entraînant à la fois de l'iodure de méthylène et du formaldéhyde, il se fait davantage du dépôt brunâtre ci-dessus signalé qu'en l'absence de formaldéhyde, parfois plus du double.

Dans cette représentation, les peroxydes seraient aussi responsables des phénomènes de catalyse; on peut concevoir un mécanisme analogue à celui supposé par A. R. Ubbelohde (11) pour expliquer l'oxydation des carbures d'hydrogène et dans lequel la formation d'aldéhyde joue un rôle fondamental. L'oxydation du formaldéhyde produirait d'abord un peroxyde, conformément au schéma de Hans L. J. Bäckström (12) :



Le radical peroxydé $\text{H.C} \begin{array}{c} \text{O-O} \\ \text{O} \end{array}$ déclencherait la chaîne des réactions de catalyse oxydante de l'iodure de méthylène :



Puis la molécule $\text{CH}_2\text{I}_2\text{O}_2$ se dissocierait en formaldéhyde CH_2O et anhydride hypoiodé I_2O dont l'oxydation ultérieure produirait finalement l'anhydride iodique.

L'ensemble des résultats observés recevrait ainsi une interprétation, mais on ne peut considérer comme établi que l'anhydride iodique tire son origine d'une action sur l'iodure de méthylène d'un peroxyde formé par oxydation photochimique du formaldéhyde. Aussi bien l'anhydride iodique est-il produit avec les mêmes rendements lorsque la photoxydation de l'iodure de méthylène en système clos est effectuée en présence d'eau qui dissout le formaldéhyde, de telle sorte que la photoxydation de ce dernier doit se trouver ralentie. Nous devons donc envisager la possibilité de formation directe de composés oxyiodés par photoxydation de l'iodure de méthylène lui-même.

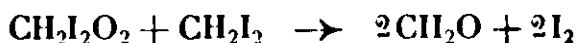
8. Si l'on essaie de se représenter les modalités de l'action de l'oxygène sur l'iodure de méthylène éclairé, le plus simple est

d'imaginer la fixation d'une molécule d'oxygène sur la molécule d'iodure activée par l'absorption d'un photon :



La molécule $\text{CH}_2\text{I}_2\text{O}_2$ pourrait ensuite :

A) soit disparaître par réaction sur une autre molécule d'iodure de méthylène, avec production de formaldéhyde et d'iode :



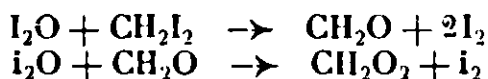
ou encore par réaction sur du formaldéhyde déjà produit,

B) ou se dissocier en formaldéhyde et anhydride hypoiodé :

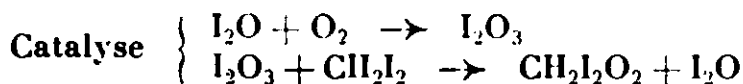


Quant au sort de cet anhydride hypoiodé, on peut envisager les possibilités suivantes :

a) disparition par oxydation secondaire soit d'iodure de méthylène soit de formaldéhyde :



b) oxydation en anhydride iodé I_2O_3 , réagissant à son tour sur de l'iodure de méthylène (ou sur le formaldéhyde ou sur l'acide formique) avec régénération de l'anhydride hypoiodé, de telle sorte qu'il y aurait catalyse oxydante par intermédiaire d'oxydes de l'iode :

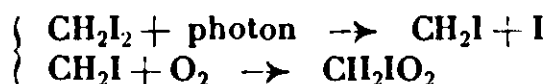


c) oxydation en anhydride iodique I_2O_5 , stable, sans action sur l'iodure de méthylène, pouvant s'accumuler dans la mesure où il n'est pas consommé par réaction sur du formaldéhyde ou de l'acide formique.

Quand on opère par circulation pour oxyder l'iodure de méthylène, les processus B-b et B-c, favorisés par la lumière, n'interviendraient que dans une faible mesure; les processus A ou B-a, qui prédomineraient alors, ne laissent pas de traces des composés oxyiodés. Quand on opère en système clos, l'intervention plus notable des réactions B-b et B-c justifierait tout à la fois la catalyse oxydante et la production d'anhydride iodique. La production d'anhydride iodique serait donc liée, au total, à des réactions secondaires d'oxydation favorisées par la lumière. Les composés oxyiodés joueraient aussi un rôle important dans l'oxydation secondaire du formaldéhyde, et le fait qu'il est trouvé au moins autant d'acide formique par photoxydation de l'iodure de méthylène à travers du verre qu'à travers la silice paraît un atout sérieux en faveur de cette hypothèse.

Au lieu d'une fixation de l'oxygène sur les molécules d'iodure

de méthylène activées, on pourrait certes invoquer une action de l'oxygène sur des groupements qui seraient issus de la dissociation photochimique de l'iodure de méthylène, tels CH_2I ou CH_2 ; on aurait, par exemple :



suivi de : $\text{CH}_2\text{IO}_2 \rightarrow \text{CH}_2 + \text{IO}$ ou autre



Dans ce dernier cas, le peroxyde CH_2O_2 , celui précisément dont R. A. Gregory et D. W. G. Style ont déjà supposé l'existence, réagirait sur l'iodure de méthylène pour donner des composés oxyiodés.

Bien entendu, même si l'on suppose la formation directe de composés oxyiodés, l'hypothèse d'une catalyse par l'intermédiaire des peroxydes ne doit pas être exclue.

En résumé, nous avons le choix entre des représentations fondamentalement distinctes, selon que la production de dérivés oxyiodés est un phénomène secondaire lié à l'oxydation des aldéhydes ou un phénomène fondamental lié à la photoxydation même de l'iodure. Pour pouvoir trancher, il importe d'étudier la photoxydation d'autres dérivés iodés que l'iodure de méthylène. Je montrerai dans un deuxième Mémoire quel argument décisif est fourni par l'étude de la photoxydation du tétraiodure de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GUY EMSCHWILLER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1077.
- (2) R. A. GREGORY et D. W. G. STYLE, *Trans. Faraday Soc.*, 1936, **32**, 724.
- (3) GUY EMSCHWILLER, *Ann. Chim.*, 1932, **17**, 432.
- (4) GUY EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, **199**, 854.
- (5) GUY EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, **198**, 421.
- (6) BENRATH, *J. prakt. Chem.*, **86**, 336.
- (7) W. BRENSCHIEDT et H. J. SCHEMACHER, *Z. phys. Chem.*, 1936, **177 A**, 245.
- (8) GUY EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, **198**, 1151.
- (9) GUY EMSCHWILLER, *Notice sur les Titres, Services et Travaux*, juin 1935, p. 17, 31 et 34.
- (10) H. A. LIEBHAFSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 2074.
- (11) A. R. UBBELOHDE, *Z. Elektrochemie*, 1936, **42**, 468.
- (12) HANS L. J. BÄCKSTRÖM, *Z. phys. Chem.*, 1934, **25 B**, 99.

(Ecole de Physique et de Chimie industrielles,
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 55. — Formation d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques: II. — Généralité du phénomène. — Photoxydation de l'iodoforme et du tétraiodure de carbone solides; par Guy EMSCHWILLER.

(7.12.1938.)

La production d'anhydride iodique par photoxydation des iodures organiques est un phénomène général lié à leur oxydabilité; on l'observe sur des dérivés monoiodés (iodures de méthyle et d'éthyle), diiodés (iodures de méthylène et d'éthylidène), triiodé (iodoforme), tétraiodé (tétraiodure de carbone), mais non sur des dérivés comme les iodures d'éthylène et d'acétylène, dont la photolyse est insensible à l'oxygène.

La photoxydation de l'iodoforme ne produit pas d'anhydride iodique s'il est en solution, mais s'il est à l'état solide. Les rendements sont faibles, car l'iodoforme et l'anhydride iodique réagissent aisément l'un sur l'autre. Ces faits sont de nature à projeter une lumière nouvelle sur l'oxydation des solutions d'iodoforme, ou des dérivés oxyiodés peuvent intervenir comme catalyseurs. Il est montré, à ce propos, que l'influence du solvant sur la vitesse de photoxydation de l'iodoforme est liée à sa nature chimique et non à son moment électrique, les résultats étant comparables dans les chlorures d'acétylène *cis* et *trans*.

La production d'anhydride iodique par photoxydation du tétraiodure de carbone solide oblige à rejeter l'hypothèse suivant laquelle la production d'anhydride iodique serait liée à la photoxydation secondaire de composés aldéhydiques. Il est confirmé non seulement que l'anhydride iodique n'est pas un produit primaire mais aussi que la réaction secondaire qui lui donne naissance est favorisée par la lumière. L'oxydation du tétraiodure de carbone dans l'obscurité ne donne pas d'anhydride iodique.

L'ensemble des résultats est interprété en supposant la formation, directe ou indirecte, de produits d'addition entre l'oxygène et l'iodure organique, assimilables aux composés iodylés de la série aromatique.

1. J'ai étudié dans un premier Mémoire les conditions de la formation d'anhydride iodique par photoxydation de l'iodure de méthylène et montré que l'anhydride iodique devait résulter de l'oxydation soit de dérivés oxyiodés organiques soit plutôt d'oxydes inférieurs de l'iode, issus eux-mêmes sans doute de composés organiques oxyiodés. Il reste à établir si la production de composés oxyiodés est un phénomène fondamental lié à l'oxydation même de l'iodure organique ou un phénomène secondaire impliquant, par exemple, l'intervention de peroxydes dus à l'oxydation d'aldéhydes.

J'ai étendu mon étude à la photoxydation d'autres iodures organiques, polyiodés comme l'iodure de méthylène et aussi monoiodés. Ces nouvelles recherches me permettent d'établir deux faits importants :

1° La production d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques n'est pas particulier à l'iodure de méthylène mais apparaît comme un phénomène général ;

2° La production d'anhydride iodique n'est pas due, on tout au moins n'est pas due seulement, à la photoxydation secondaire de composés aldéhydiques, car elle s'observe dans des cas où la photoxydation de l'iodure ne donne pas d'aldéhydes, cas de l'iodoforme et du tétraiodure de carbone qui font plus spécialement l'objet du présent Mémoire.

Généralité du phénomène.

2. La généralité du phénomène de la production d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques ne saurait être mise en doute. Je l'ai observé en effet :

- sur des *dérivés monoiodés*, iodures de méthyle et d'éthyle ;
- sur des *dérivés diiodés*, iodures de méthylène et d'éthylène ;
- sur un *dérivé triiodé*, l'iodoforme ;
- sur un *dérivé tétraiodé*, le tétraiodure de carbone.

Les observations relatives à l'iodure de méthylène, à l'iodoforme et au tétraiodure de carbone sont relatées d'autre part. Voici quelques résultats concernant les autres iodures.

Iodure de méthyle : 0,25 cm³ d'iodure de méthyle, enfermés dans un ballon de silice rempli d'oxygène, ont été soumis pendant 16 heures à froid à l'action des radiations d'une lampe à vapeur de mercure. Les produits volatils sont éliminés par passage d'un violent courant d'air, puis le contenu du ballon est repris par l'eau : la solution aqueuse, additionnée d'iodure de potassium et d'acide sulfurique étendu, libère une quantité d'iode équivalente à 2,3 cm³ N/10. L'iode libre produit par photoxydation, restant dans le ballon, est dosé, mais une partie a été entraînée par le courant gazeux. Le rendement maximum en anhydride iodique est 1,3 0/0.

Iodure d'éthyle : Expérience analogue sur 0,25 cm³ d'iodure d'éthyle irradiés pendant 26 heures dans un ballon de silice rempli d'oxygène. La solution aqueuse, additionnée d'acide sulfurique et d'iodure de potassium, libère une quantité d'iode équivalente à 1,1 cm³ N/10. Le rendement en anhydride iodique est inférieur à 1 0/0.

Iodure de vinyle : Expérience analogue sur 0,5 cm³ d'iodure de vinyle irradiés pendant 23 heures dans un ballon de silice rempli d'oxygène. La solution aqueuse obtenue après élimination des produits volatils ne libère par action sur l'iodure de potassium acidulé que 0,1 cm³ N/10 d'iode. On ne retrouve donc que des traces d'anhydride iodique.

Iodure d'éthylidène : J'ai procédé sur ce produit à de nombreuses expériences et j'ai toujours trouvé des quantités appréciables d'anhydride iodique. C'est ainsi que par l'irradiation de 0,5 cm³ d'iodure d'éthylidène dans un ballon de silice rempli d'oxygène, ayant permis en 74 heures une oxydation complète, il a été produit une quantité d'anhydride iodique correspondant à un rendement de 5,5 0/0, rapporté à la quantité totale d'iode libéré.

Dans tous ces cas les rendements en anhydride iodique sont plus faibles que pour l'iodure de méthylène, mais on doit penser que de l'anhydride iodique est consommé par certains des produits de

l'oxydation; des aldéhydes sont en effet produits, qui réagissent sur l'anhydride iodique, ainsi que je l'ai relaté dans le Mémoire précédent. En particulier, il ne faut pas être surpris si l'on ne retrouve que des traces d'anhydride iodique dans la photoxydation de l'iodure de vinyle; j'ai en effet montré qu'elle produit de l'aldéhyde glycolique, corps extrêmement réducteur (1).

Il y a cependant des cas où je n'ai pu déceler la production d'aucune trace d'anhydride iodique par irradiation d'un iodure organique en présence d'oxygène: ceux des iodures d'éthylène et d'acétylène. Ces iodures sont précisément les seuls qui soient insensibles à l'oxygène; les produits et la vitesse de décomposition sont les mêmes, que l'irradiation ait lieu en l'absence ou en présence d'oxygène (2, 3). Il n'est pas douteux que la production d'anhydride iodique soit liée à l'oxydabilité même de l'iodure organique.

Photoxydation de l'iodoforme solide.

3. L'action de la lumière sur l'iodoforme n'a guère été étudiée que pour ses solutions et en présence d'oxygène. J'ai indiqué déjà que les solutions d'iodoforme sont très lentement décomposées par la lumière en l'absence d'oxygène (3). Les solutions d'iodoforme sont par contre très sensibles à la lumière en présence d'oxygène; j'ai établi, en collaboration avec M. René Dubrisay, que la lumière ne fait alors qu'accélérer une réaction qui se produit déjà sans elle dans l'obscurité (4). Parmi les produits de la réaction nous avons découvert de petites quantités d'acide iodhydrique, mais non pas d'acide iodique dont la présence serait du reste incompatible avec celle de l'acide iodhydrique. J'ai repris de nouvelles expériences et confirmé l'absence d'acide iodique dans l'eau d'extraction des solutions benzéniques d'iodoforme éclairées en présence d'air.

Les résultats sont différents avec l'iodoforme solide. De petites quantités d'anhydride iodique sont produites par irradiation à froid d'iodoforme pulvérisé enfermé dans un ballon de verre Pyrex en présence d'oxygène. Ainsi la photoxydation d'iodoforme pulvérisé irradié 156 heures par les radiations d'une lampe à vapeur de mercure a libéré une quantité d'iode libre correspondant à 9 cm³ N/10 et de l'anhydride iodique avec un rendement d'environ 0,5 0/0.

Il n'est pas étonnant que les quantités d'anhydride iodique trouvées soient faibles, car j'ai reconnu qu'il réagit à froid sur l'iodoforme. La réaction est facile à observer si l'on dissout l'anhydride iodique et l'iodoforme dans un solvant commun. Si l'on ajoute à une solution alcoolique d'iodoforme de la solution alcoolique d'anhydride iodique, il y a libération immédiate d'iode. De même si l'on introduit dans un tube à essai de l'iodoforme, de l'anhydride iodique et du glycol, on constate l'apparition rapide d'iode, tandis que rien d'analogue ne s'observe en l'absence d'anhydride iodique. Il y a donc incompatibilité de présence simultanée en solution de l'iodoforme et de l'anhydride iodique et ainsi se justifie l'absence totale d'anhydride iodique dans les solutions d'iodoforme photoxydées.

Par contre l'iodoforme et l'anhydride iodique peuvent coexister à l'état solide, mais le système n'est pas stable. J'avais fait la constatation que l'iodoforme pulvérisé s'était décomposé cinq fois plus vite, quand je l'avais irradié à froid non plus seul et en présence d'air mais mélangé à de l'anhydride iodique et en l'absence d'air, et je me proposais d'étudier les produits de cette réaction. Dans un ballon Pyrex de 250 cm³ j'avais à cet effet enfermé un mélange intimement pulvérisé de 4 g d'iodoforme et de 4 g d'anhydride iodique et je faisais le vide au moyen d'une trompe à chute de mercure quand, au bout de trois quarts d'heure, la pression étant alors de 4 mm de mercure, le mélange réagit brusquement avec un très fort dégagement de chaleur en libérant de l'iode et des gaz. Les 350 cm³ de gaz que j'ai pu recueillir avaient pour composition :

Anhydride carbonique.....	28,45 0/0
Oxyde de carbone.....	41,3
Oxygène.....	30,2

La production d'oxygène témoigne d'une décomposition thermique partielle de l'anhydride iodique ; la réaction n'avait pas été totale et il restait de l'anhydride iodique et de l'iodoforme inaltérés.

4. Cette mise en évidence de la production d'anhydride iodique par photoxydation de l'iodoforme et d'une réaction de l'iodoforme sur l'anhydride iodique est de nature à projeter une lumière nouvelle sur l'oxydation des solutions d'iodoforme. Comme dans le cas de l'iodure de méthylène, la production d'anhydride iodique est un témoignage de l'existence d'autres composés oxyiodés éphémères et l'on doit se demander si un rôle important n'est pas dévolu à ces composés oxyiodés, s'ils n'interviennent pas comme catalyseurs. L'oxydation des solutions d'iodoforme présente trois caractères remarquables : existence d'une période d'induction plus ou moins longue, très grande sensibilité à la présence de traces d'impuretés, influence considérable de la nature du solvant (4). La période d'induction pourrait correspondre à la production d'une quantité suffisante de catalyseur, dont la présence d'impuretés viendrait soit provoquer la disparition, soit contrarier l'action. Conformément aux représentations actuelles de la théorie des chaînes la présence d'impuretés aurait pour effet de couper les chaînes ; l'influence de la nature du solvant pourrait bien être justifiée par des considérations du même ordre.

Je me borne présentement à apporter quelques résultats nouveaux concernant l'influence du solvant. A ce sujet Winther (5), se basant sur des résultats expérimentaux de Plotnikow (6), a remarqué que la vitesse d'oxydation photochimique de l'iodoforme est d'autant plus grande que la constante diélectrique du solvant est plus faible. On parlerait aujourd'hui plutôt de moment électrique. A cette hypothèse reliant l'influence du solvant à l'une de ses propriétés physiques une autre peut être objectée faisant entrer en considération la nature chimique même du solvant. Je

dois remarquer que l'alcool éthylique par exemple, dans lequel l'oxydation de l'iodoforme est lente, a beaucoup plus d'affinité pour l'oxygène que le tétrachlorure de carbone ou le benzène dans lesquels cette même oxydation est rapide ; il est aisément concevable que des alcools puissent couper plus aisément des chaînes d'oxydation que des carbures d'hydrogène ou des dérivés halogénés.

J'ai procédé à une expérience qui me paraît cruciale, en étudiant la vitesse de photoxydation de l'iodoforme dans ces deux solvants isomères, le chlorure d'acétylène *cis* et le chlorure d'acétylène *trans*. Si l'hypothèse de Winther est exacte, l'oxydation doit être beaucoup plus rapide dans le dérivé *trans* dont le moment électrique est nul que dans le dérivé *cis* dont le moment électrique est $1,89 \times 10^{-18}$ (Errera [7]). Si au contraire la nature chimique du solvant est le facteur déterminant, on doit trouver des vitesses comparables dans les deux solvants, analogues chimiquement. J'ai utilisé des produits purs, soigneusement rectifiés à la colonne Robert (l'isomère *cis* distillait à 60°,5 et le *trans* à 49-49°,5) et j'ai éclairé simultanément à la lumière du jour les solutions de 0,5 g d'iodoforme dans divers solvants ; les quantités d'iode, comptées en cm³ N/10, libérées au bout de 9 heures sont rapportées dans le tableau suivant :

Nature du solvant	Taux de décomposition (iode libéré)
Benzène.....	43,7
Tétrachlorure de carbone.....	34,8
Chlorure d'acétylène <i>trans</i>	32,5
— — — <i>cis</i>	30,4
Benzène renfermant 60/0 d'alcool éthylique..	5,4

Ainsi les vitesses de photoxydation observées sont très sensiblement les mêmes avec les deux isomères, de telle sorte qu'aucune influence du moment électrique ne se révèle et que c'est bien les caractères chimiques des solvants qu'il faut invoquer.

Photoxydation du tétraiodure de carbone solide.

5. La très grande oxydabilité des solutions de tétraiodure de carbone a été signalée par Lantenois (8) ; il y a production d'iode, d'oxyde de carbone et d'un peu d'anhydride carbonique. J'ai fait, en collaboration avec M. René Dubrisay, quelques observations sur l'influence du solvant et d'impuretés. La formation d'oxydes d'iode dans cette oxydation n'a jamais été signalée.

J'ai procédé à des expériences de photoxydation du tétraiodure de carbone solide ; elle est beaucoup plus rapide que celle de l'iodoforme solide. D'ailleurs le tétraiodure de carbone solide s'oxyde déjà dans l'obscurité, de telle sorte que la lumière ne fait qu'accélérer une réaction qui se produit même en son absence. J'ai caractérisé de façon indiscutable la présence d'anhydride iodique parmi les produits de photoxydation. Ainsi, après 44 heures d'irradiation par une lampe à vapeur de mercure de 3 g de tétraiodure de carbone solide enfermés dans un ballon de verre Pyrex en présence

d'oxygène, il a été produit une quantité d'iode libre correspondant à 120 cm³ N/10 et de l'anhydride iodique avec un rendement de 2,140/0.

Si la photoxydation du tétraiodure de carbone solide produit de l'anhydride iodique, il n'en est pas de même pour l'oxydation dans l'obscurité. De plus, si, au lieu d'irradier du tétraiodure de carbone enfermé dans un ballon en présence d'oxygène, on fait circuler l'oxygène à un débit rapide dans le ballon pendant l'irradiation, on ne retrouve pas d'anhydride iodique parmi les produits de la photoxydation. Ces deux faits viennent corroborer les observations faites lors de la photoxydation de l'iodure de méthylène et confirment non seulement que *l'anhydride iodique n'est pas un produit primaire de la photoxydation des iodures* mais encore que *la réaction secondaire qui lui donne naissance est une réaction photochimique*.

Mais nous apprenons ici quelque chose de plus. Le tétraiodure de carbone ne renfermant pas d'hydrogène, toute possibilité de formation de composés aldéhydiques se trouve exclue. Par conséquent il nous faut rejeter l'hypothèse, envisagée dans le précédent Mémoire, d'une relation entre la production d'anhydride iodique et la photoxydation secondaire d'aldéhydes. Il serait en effet peu raisonnable d'attribuer à des causes différentes suivant les iodures la production de l'anhydride iodique, alors qu'elle présente des caractères d'analogie pour deux iodures bien différents, l'iodure de méthylène et le tétraiodure de carbone.

Conclusions.

6. Au total, on peut ainsi résumer l'ensemble des résultats acquis :

1° La production d'anhydride iodique par photoxydation des iodures organiques est un phénomène général lié à l'oxydabilité même de l'iodure ;

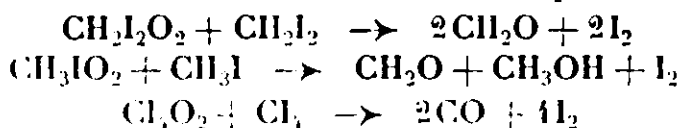
2° L'anhydride iodique n'est pas un produit primaire de la photoxydation des iodures ;

3° La réaction secondaire qui donne naissance à l'anhydride iodique est favorisée par la lumière ;

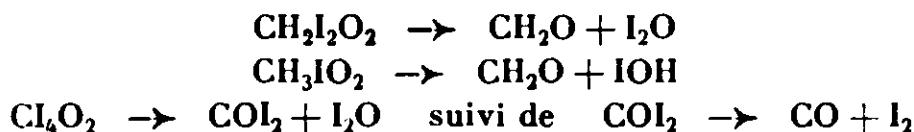
4° Le produit dont l'oxydation photochimique donne naissance à l'anhydride iodique est, tout au moins dans les cas de l'iodure de méthylène et du tétraiodure de carbone, entraînable par un courant d'oxygène.

Pour interpréter ces faits, je reprendrai les mécanismes déjà envisagés pour l'iodure de méthylène au paragraphe 8 du précédent Mémoire. Le plus simple est d'imaginer la fixation d'une molécule d'oxygène par une molécule d'iodure activée, avec production de molécules telles que CH_3IO_2 , $\text{CH}_2\text{I}_2\text{O}_2$, CHI_3O_2 , Cl_4O_2 . Ces peroxydes pourraient ensuite :

soit réagir sur d'autres molécules d'iodure ; par exemple :

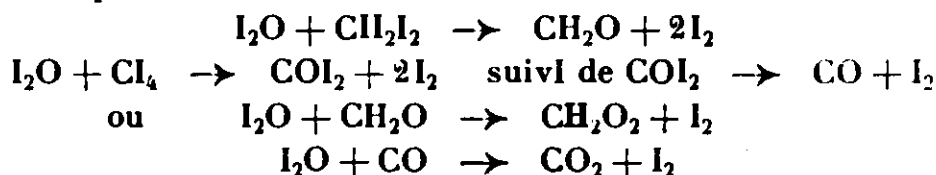


soit se dissocier ; par exemple :



Ainsi seraient produits de l'anhydride hypoiodé ou de l'acide hypoiodé qui pourraient ensuite :

soit réagir sur l'iodure ou l'un des produits de son oxydation ; par exemple :

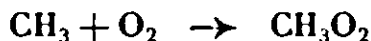


soit s'oxyder en anhydride iodé I_2O_3 ou en anhydride iodique, ces transformations étant favorisées par la lumière et pouvant provoquer des réactions de catalyse oxydante, comme il a été montré dans le précédent Mémoire.

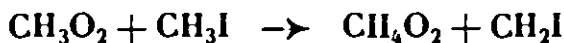
Au même type d'explication appartiendraient tous mécanismes faisant intervenir d'autres composés ou groupements organiques oxydés, ceux, par exemple, qui pourraient résulter d'une fixation d'oxygène par des groupements issus de la décomposition photochimique des iodures. Une difficulté se présente alors pour le cas des dérivés monoiodés. Considérons celui de l'iodure de méthyle ; la lumière provoquerait d'abord une dissociation en atomes d'iode et groupement méthyle :



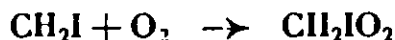
le groupement méthyle fixant ensuite l'oxygène :



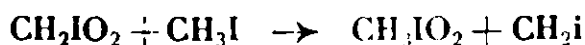
Il faut supposer que le groupement peroxydé CH_3O_2 réagirait alors sur une molécule d'iodure en exerçant une action déshydrogénante analogue à celle supposée par A. R. Ubbelohde (9) pour expliquer l'oxydation des carbures d'hydrogène :



Puis la molécule CH_4O_2 se réarrangerait en formaldéhyde et eau tandis que le groupement CH_2I fixerait à son tour l'oxygène :

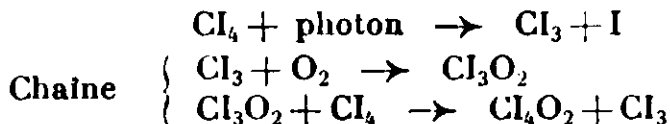


le groupement peroxydé formé réagissant à son tour de façon déshydrogénante sur une molécule d'iodure :



Le groupement CH_2I régénéré provoquerait une chaîne de catalyse oxydante; quant à la molécule CH_3IO_2 , c'est précisément celle considérée ci-dessus qui résulte de la fixation d'une molécule d'oxygène sur une molécule d'iodure de méthyle.

Mais si l'on admet un tel mécanisme pour les dérivés mouiodés, on ne peut l'étendre à un dérivé non hydrogéné comme le tétraiodure de carbone sans supposer une action déiodante possible des groupements peroxydés; la suite des réactions serait alors :



Le composé Cl_4O_2 est encore ici celui qui résulterait de la fixation directe de l'oxygène sur l'iodure.

Il est malaisé d'essayer de faire un choix entre ce mécanisme et le précédent qui tous deux impliquent la formation d'un produit d'addition entre l'oxygène et l'iodure, l'un directement, l'autre indirectement.

7. Si l'on essaie de se représenter la structure de composés peroxydés tels que CH_3IO_2 , $\text{CH}_2\text{I}_2\text{O}_2$, Cl_4O_2 , etc., on est conduit à les assimiler aux dérivés iodylés connus et isolés dans la série aromatique, par exemple l'iodylobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{IO}_2$. Notons d'abord à cet égard que des dérivés d'addition des halogènes et des iodures d'alcoyle ont été obtenus par J. Thiele et W. Peter (10); ces corps ne sont stables qu'à de très basses températures; ainsi CH_3ICl_2 se décompose à -23° , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ICl}_2$ à -36° , $\text{CH}_2\text{I}_2\text{Cl}_2$ à -11° , CH_3IBr_2 à -45° . Il est bon de rappeler comment procèdent ces décompositions; par exemple :



Cette réaction est tout à fait à rapprocher des réactions de décomposition supposées ci-dessus pour les dérivés peroxydés; par exemple :



L'oxygène, de même que le chlore, se partagerait entre l'iode et le reste carboné de la molécule.

Mais il resterait à expliquer pourquoi les iodures d'éthylène et d'acétylène ne sont pas photoxydés. Aussi bien J. Thiele et H. Haakh (11) ont ils préparé non seulement des produits d'addition du chlore tels que $\text{CHI}=\text{CHICl}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHICl}_2$, mais aussi des produits d'addition de l'oxygène, des dérivés iodosés et des dérivés iodylés comme $\text{CHI}=\text{CHIO}$, $\text{CHCl}=\text{CHIO}$, $\text{CHCl}=\text{CHIO}_2$; c'est même le seul exemple d'obtention de tels dérivés dans la série grasse. Rappelons que $\text{CHI}=\text{CHIO}$ est décrit comme un produit amorphe blanc jaunâtre détonant vers 62° , $\text{CHCl}=\text{CHIO}_2$ comme un produit blanc cristallisé explosant à 135° ou sous le choc, la subs-

tance sèche paraissant la plus facile à conserver; mentionnons cette réaction sur une solution de soude :



où se dégage de l'acétylène, sans par conséquent que la partie carbonée de la molécule ait été oxydée.

Si, comme je l'ai imaginé plus haut, l'oxygène peut se fixer directement sur les molécules d'iodure activées par la lumière, on devrait s'attendre à la formation photochimique de composés tels que CHI=CHIO_2 . Si ces composés sont effectivement formés, il faudrait nécessairement leur supposer un mode de dissociation différent de celui des autres peroxydes; par suite de la plus difficile oxydabilité du reste carboné de la molécule, l'oxygène ne pourrait plus ici se partager entre l'iode et ce reste carboné, de telle sorte que la seule transformation possible serait :



Au total tout se passerait donc comme si l'oxygène n'avait pas réagi.

Mais on peut aussi se représenter que le produit d'addition de l'oxygène n'est pas formé, en invoquant non l'activation mais la dissociation de l'iodure sous l'action de la lumière. La réaction primaire de photolyse serait par exemple :



le groupement CHI=CH ayant beaucoup plus tendance à produire de l'acétylène qu'à s'oxyder, les seules réactions ultérieures possibles seraient :



Il resterait enfin un dernier type d'explication, envisagé au paragraphe 6 du précédent Mémoire, impliquant une réaction directe de l'oxygène sur l'iode dans un état convenable d'excitation électronique. L'iode issu de la photolyse des iodures d'éthylène et d'acétylène ne serait pas dans le même état que l'iode issu de la photolyse des autres iodures. Mais plutôt que de rapporter les différences d'attitude des iodures à des différences dans les états de l'iode, il apparaît préférable d'invoquer des différences dans l'oxydabilité des restes carbonés des molécules iodées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Guy EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, 198, 424.
- (2) Guy EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, 198, 1151.
- (3) Guy EMSCHWILLER, *C. R.*, 1934, 199, 854.
- (4) René DEBRISAY et Guy EMSCHWILLER, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, 2, 127.

- (5) WINTHER, *Z. phys. Chem.*, 1926, 120, 234.
- (6) J. PLOTNIKOW, *Z. phys. Chem.*, 1910, 75, 385.
- (7) J. ERRERA, *J. Physique*, 1925, 6, 390.
- (8) LANTENOIS, *C. R.*, 1913, 156, 1629.
- (9) A. R. UBBELOHDE, *Z. Elektrochemie*, 1936, 42, 468.
- (10) J. THIELE et W. PETER, *Ann.*, 1909, 369, 149.
- (11) J. THIELE et H. HAAKH, *Ann.*, 1909, 369, 131.

(Ecole de Physique et de Chimie industrielles,
Laboratoire de Chimie analytique.)

**N° 56. — Déterminations des chaleurs de combustion de
dérivés nitrés de la série benzénique; par M. Marius
BADOCHÉ.**

(5.12.1938.)

Dans une bombe à revêtement intérieur de platine et antérieurement étalonnée à l'acide benzoïque, on a brûlé les dérivés dinitrés et trinitrés du benzène, du toluène et du *m*-xylène qui possèdent les groupements NO₂ en méta les uns par rapport aux autres et en ortho ou en para par rapport aux CH₃, ce sont : le *m*-dinitrobenzène, 4131,7 cal. ; le 2.4-dinitrotoluène, 4656,4 cal. ; le 2.6-dinitrotoluène, 4683,5 cal. ; le 2.4-dinitro *m*-xylène, 5132,4 cal. ; le 4.6-dinitro *m*-xylène, 5112,1 cal. ; le 1.3.5-trinitrobenzène, 3096,3 cal. ; le 2.4.6-trinitrotoluène, 3593,7 cal. ; et le 2.4.6-trinitro *m*-xylène, 4019,5 cal. Les résultats sont exprimés en cal. 15° et correspondent à la chaleur de combustion isothermique, à vol. const. et à 17°, de 1 g. de substance (vide).

A partir de ces résultats on a calculé qu'il existait une différence de 4,5 K. cal., entre les chaleurs de formation des isomères dinitrés et on a vérifié que la chaleur de combustion de CH₄ restait voisine de 151 K. calories.

Les déterminations thermochimiques effectuées au cours de ce travail concernent les combustions de quelques dérivés nitrés du benzène et ses deux homologues, le toluène et le *m*-xylène. L'étude a été limitée aux substances dinitrées et trinitrées facilement accessibles, c'est-à-dire à celles qui se forment normalement au cours de la nitration directe des hydrocarbures. Par suite, les seuls dérivés examinés sont ceux dont les groupements NO₂ sont en position méta les uns par rapport aux autres et en position ortho ou para par rapport aux radicaux méthyles, soit en tout huit dérivés; tous parfaitement cristallisés et relativement faciles à se procurer en quantité importante, de plus faciles à purifier et à identifier.

Les chaleurs de combustion de la plupart de ces substances étaient connues, mais celles du 2.6-dinitrotoluène et des deux dinitro *m*-xylènes n'avaient fait l'objet jusqu'à présent d'aucune détermination. En général, les valeurs antérieures relatives à une même substance varient suivant les auteurs et souvent dans des limites assez grandes, c'est ainsi, par exemple, que pour le 2.4.6-

trinitrotoluène on relève un écart de 102 cal. par g., soit près de 2,8 0/0 entre les valeurs extrêmes. Cet écart n'est certainement pas dû à une inégalité de pureté de la substance brûlée, laquelle peut être obtenue dans un bon état de pureté, mais il tient surtout à un étalonnage défectueux, à la non uniformité des méthodes de mesure. Si, actuellement, les mesures thermochimiques ne présentent plus d'aussi grands écarts nous le devons principalement à l'adoption quasi universelle d'une même substance de référence, l'acide benzoïque.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de reprendre les déterminations des chaleurs de combustion de ces dérivés nitrés, avec un matériel perfectionné, bien étalonné et de vérifier ainsi les relations d'homologie et d'isomérisie qui ressortent d'une série de mesures homogènes.

Le dispositif expérimental, qui nous a servi, a été décrit au cours d'une communication précédente (1), nous nous bornons à rappeler la valeur de l'équivalent en eau de la bombe qui est de 2499,1 cal. à 17° pour les combustions faites sous une pression d'oxygène de 25 atm., et de 2499,6 cal. sous 30 atm. Toutes les autres données numériques utilisées au cours des calculs sont les mêmes que celles données dans notre première communication.

m-Dinitrobenzène $C_6H_4(NO_2)_2(1.3)$.

Le *m*-dinitrobenzène est purifié par cristallisation dans l'alcool, jusqu'à obtention d'une substance incolore à point de fusion constant, F. 91°,5-92° (bain d'acide sulfurique).

Les résultats thermochimiques sont consignés dans le tableau I. Le *m*-dinitrobenzène a été brûlé sous pression d'oxygène de 25 atmos. à l'exception des combustions n°s 6 et 7 faites sous 30 atm. La combustion laisse parfois un résidu carbonueux ; c'est ainsi que dans les combustions 2 et 3 on a retrouvé respectivement 0,6 et 0,7 mg. de charbon, lequel a été compté comme carbone pur. Enfin la recherche de l'oxyde de carbone dans les gaz de combustion, essai 7, suivant la méthode décrite antérieurement (2) nous a donné 0,27 mg. de ce gaz, correspondant à 0,67 cal. q. exp. = 4134,6 ; q. isoth. = 4131,7 cal./g. à 17°, pour $d = 1,36$ (3) et avec corr. is. = -0,004 0/00. Nous avons rassemblé au tableau IX les valeurs trouvées par nos devanciers.

En vue d'éviter la répétition, à propos de chaque substance, des dénominations assez longues des différentes chaleurs de combustion, nous les avons désignées par les abréviations suivantes :

q. exp. = chaleur de combustion expérimentale à volume constant, pesée dans l'air.

q. isoth. = chaleur de combustion isothermique à volume constant, pesée ramenée au vide.

De même, la correction pour la réduction à la chaleur de combustion isothermique est représentée par l'abréviation : corr. is. ; et la valeur de cette correction est précédée du signe + quand elle augmente la chaleur de combustion et du signe - quand elle la diminue. Cette correction est excessivement faible et souvent devient négligeable.

TABLEAU IV.
2.4-dinitro *m*-xylène

1	1,0165	1,0172	0,0017	2,004	2,006	9,7	5136,4	5132,9
2	0,9879	0,9885	0,0015	2,034	2,035	9,2	5134,5	5131,5
3	1,0379	1,0396	0,0011	2,140	2,142	9,4	5132,9	5129,5
4	0,9778	0,9784	0,0012	2,013	2,0165	8,8	5133,0	5135,9
Moyenne.....							5135,7	5132,4

TABLEAU V.
4.6-dinitro *m*-xylène

1	0,9902	0,9908	0,0016	2,048	2,052	10,1	5114,9	5111,9
2	1,1487	1,1494	0,0019	2,357	2,360	11	5117,7	5114,7
3	1,1839	1,1847	0,0019	2,427	2,429	10,7	5114,6	5108,2
4	1,0094	1,0100	0,0013	2,070	2,0725	10,2	5116,9	5113,8
Moyenne.....							5115,3	5112,1

TABLEAU VI.
1.3.5-trinitrobenzène

1	1,9139	1,9150	0,0017	2,376	2,3815	12,60	3098,0	3096,3
2	2,1179	2,1191	0,0015	2,631	2,635	15,30	3097,7	3096,0
3	2,2303	2,2316	0,0016	2,773	2,775	15,30	3098,4	3096,6
Moyenne.....							3098,0	3096,3

TABLEAU VII.
2.4.6-trinitrotoluène

	Poids de substance		Poids de coton poudre	Accroissement de température		NO ₂ H formé sol. n° 10 en cm ³	Chaleur de combustion par gramme à 17°	
	(air)	(vide)		observé	corrigé		expérimentale (air)	isothermique (vide)
1	1,3993	1,3971	0,0014	2,009	2,0115	11,35	3593,8	3591,9
2	1,2700	1,2767	0,0013	1,838	1,852	11,45	3600,4	3598,5
3	1,2942	1,2949	0,0013	1,864	1,866	11,25	3596,8	3594,8
4	1,9124	1,9135	0,0011	2,748	2,751	13,10	3591,4	3589,5
Moyenne.....							3595,6	3593,7

TABLEAU VIII.
2.4.6-trinitro *m*-xylène

1	0,8928	0,8933	0,0014	1,439	1,4435	9,7	4024,8	4022,6
2	1,2044	1,2051	0,0012	2,086	2,0875	10,5	4017,2	4015,1
3	0,9349	0,9335	0,0010	1,506	1,507	9,8	4019,7	4017,6
4	1,1205	1,1211	0,0010	1,868	1,869	10,1	4020,3	4018,3
5	0,8974	0,8976	0,0011	1,4515	1,448	9,5	4026,1	4023,9
Moyenne.....							4021,6	4019,5

2.4-Dinitro *m*-xylène (1.3(Cil₃)₂.C₆H₂(NO₂)₂(2.4).

Le 2.4-dinitro *m*-xylène a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool, il se présente alors sous forme de cristaux très légèrement teintés en jaune, fondant à 86-86°,5 (bain d'ac. sulf.). L'identification par le point de fusion nous ayant paru insuffisante, du fait qu'un isomère, le 3.4-dinitro *o*-xylène, est décrit comme fondant à 84°; nous avons effectué sur notre substance fondant à 86° les deux réactions suivantes: nitration au mélange sulfonitrique qui a donné le 2.4.6-trinitro *m*-xylène, F. 184°, identique à celui

décrit plus loin, épreuve du point de fusion du mélange ; réduction d'un des groupements NO_2 à l'aide du sulfure d'ammonium qui a conduit au 2-nitro-4-amino *m*-xylène cristallisant en belles aiguilles jaunes et fondant au point indiqué dans la littérature, F. 80° (4). L'une et l'autre de ces réactions s'effectuent avec un rendement à peu près quantitatif, il s'agit donc bien du 2.4-dinitro *m*-xylène.

Les combustions de ce dernier (voir tableau IV) ont été faites sous une pression d'oxygène de 30 atmos. La combustion s'effectue avec dépôt de charbon quand nous avons brûlé un poids de substance supérieur à 1,1 g. q. exp. = 5135,7 ; q. isoth. = 5132,4 cal./g. à 17° ; $d_{20} = 1,44$ (méthode du flacon, la substance était en suspension dans l'eau) ; corr. is. = + 0,015 0/00.

4.6-Dinitro *m*-xylène $(1.3)(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_2(4.6)$.

La purification du 4.6-dinitro *m*-xylène a été faite par des cristallisations répétées dans l'alcool jusqu'à obtenir des cristaux très légèrement colorés en jaune et présentant un point de fusion constant à $94-94,5$ (bain d'ac. suif.). La substance a été identifiée par voie chimique, attendu qu'un isomère, le 2.3-dinitro-*p*-xylène est décrit comme fondant à 93° , c'est-à-dire à une température très voisine de la substance purifiée. L'introduction d'un troisième groupement NO_2 sur le noyau beuzénique à l'aide d'un mélange sulfonitrique, a fourni le 2.4.6-trinitro *m*-xylène, F. 184° , identique à celui obtenu précédemment. En outre, la réduction ménagée par le sulfure d'ammonium a permis d'obtenir le 6-nitro-4-amino *m*-xylène en cristaux orangés fondant à $123,5$ conformément à la substance décrite par Fittig et par Grevingk (5). Chacune de ces réactions s'effectue quantitativement.

Les combustions du 4.6-dinitro *m*-xylène, tableau V, ont été faites en présence d'oxygène comprimé à 30 atmos. Le dernier essai, n° 4, a laissé un faible résidu de charbon sur la paroi de la bombe, 0,3 mg., on en a d'ailleurs tenu compte dans le résultat indiqué. q. exp. = 5115,3 ; q. isoth. = 5112,1 cal./g. à 17° ; $d_{20} = 1,475$ (méthode du flacon, substance en suspension dans l'eau) ; corr. is. = + 0,019 0/00.

1.3.5-Trinitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\text{NO}_2)_3(1.3.5)$.

Le 1.3.5-trinitrobenzène a subi une première cristallisation dans l'acétone, où il fournit aisément des cristaux de grandes dimensions ; on achève la purification par trois autres cristallisations dans l'alcool. On a alors des cristaux jaunes fondant à $123,5-124^\circ$ (bain d'ac. suif.).

Les combustions du 1.3.5-trinitrobenzène, tableau VI, ont été faites sous une pression d'oxygène de 25 atm., essai 1 et de 30 atm., essais 2 et 3. Une quatrième combustion, que nous ne donnons pas, a dû prendre l'allure explosive à en juger par la détérioration complète de la nacelle de platine. q. exp. = 3098 ; q. isoth. = 3096,3 cal./g. à 17° ; corr. is. = + 0,003 0/00 ; $d_{20} = 1,64$ (méthode du flacon, en suspension dans l'eau).

2.4.6-Trinitrotoluène (1) $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2 \cdot (\text{NO}_2)_3(2.4.6)$.

Le 2.4.6-trinitrotoluène a été purifié par cristallisation, d'abord dans l'acétone, puis dans l'alcool, cinq cristallisations et enfin dans l'éther. On obtient des cristaux colorés en jaune très pâle fondant à $81^\circ,5$ (fus. inst.).

Les combustions (tableau VII) ont été faites sous pression d'oxygène de 25 atmos. sur la substance cristallisée dans l'alcool, essais 3 et 4, et dans l'éther, essais 1 et 2. A la suite d'un accident dans le dispositif calorimétrique, nous avons dû procéder à un nouvel étalonnage de l'appareillage, ce qui nous a conduit à la valeur moyenne de 2504,5 cal. pour l'équivalent en eau du calorimètre. q. exp. = 3595,6; q. isoth. = 3593,7 cal./g. à 17° ; $d = 1,66$ (3); corr. is. = + 0,02 0/00.

2.4.6-Trinitro *m*-xylène (1.3) $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H} \cdot (\text{NO}_2)_3(2.4.6)$.

Le 2.4.6-trinitro *m*-xylène a été purifié par cristallisation dans le benzène, on obtient des cristaux colorés en jaune très pâle fondant à 184° (fus. inst.).

Nous avons déjà signalé au cours d'une étude précédente (2) que les combustions du trinitro *m*-xylène s'effectuaient souvent avec charbonnement, toutefois nous avons pu obtenir un certain nombre de combustions complètes, ce sont celles qui constituent le tableau VIII. Mais nous avons eu plus de quinze essais qui ont laissé un résidu de charbon important de l'ordre du milligramme et plus. Quelques uns de ces essais ont même été faits avec de la substance disposée en poudre fine dans un creuset de platine. La combustion s'effectue alors avec production abondante d'acide nitrique, près du triple de ce qu'elle est avec la substance en pastille; et conduit à une chaleur de combustion, après avoir défalqué évidemment la chaleur de formation de NO_3H , supérieure de 0,20/0 environ à la moyenne du tableau VIII. Enfin, tout comme dans le cas du trinitrobenzène, la combustion du trinitro *m*-xylène prend parfois une allure explosive; c'est ainsi qu'au cours de nos différents essais nous avons eu deux nacelles de platine complètement détériorées, les nacelles étant littéralement déchiquetées, et le platine en partie fondu. Les combustions ont été faites sous pression d'oxygène de 30 atmos.; q. exp. = 4021,6; q. isoth. 4019,5 cal./g. à 17° ; $d = 1,60$ (6), corr. is. = + 0,017 0/00.

La chaleur de combustion du 2.4.6-trinitro *m*-xylène, q. = 4027,5 cal., qui nous est attribuée dans la Table annuelle internationale de constantes Vol. XI; p. 12-51 (1931-1934), a été extraite d'un rapport présenté en 1936 à la Commission permanente de Thermochimie, lequel fut ensuite publié dans ce *Bulletin* (2). Dans cette étude préliminaire, concernant la recherche des impuretés possibles contenues dans les gaz de combustion, nous n'avions donné que des résultats partiels, ceux qui se rapportaient à la recherche des substances incomplètement brûlées.

On remarquera que parmi les trois résultats qui furent publiés à l'époque, une seule combustion n'avait pas laissé de dépôt de charbon et avait fourni la valeur de 4031,3 cal./g.; elle a trait à ce que l'on vient de dire

sur la combustion de la substance à l'état pulvérulent. Sous cet état la substance paraît mieux brûler qu'à l'état comprimé, puisqu'on obtient une valeur supérieure à la moyenne actuelle de 0,2 0/0. Il semble tout à fait compréhensible qu'il en soit ainsi, la matière étant très divisée est alors plus intimement mélangée à l'oxygène, et par suite doit être le siège d'une combustion extrêmement vive et probablement explosive; car il faut ajouter que le creuset de platine contenant la matière a été complètement détruit. Néanmoins il ne faudrait pas, se basant sur cet essai, en tirer une généralisation hâtive, car d'autre part nous sommes en possession de faits qui seront publiés prochainement et qui démontrent justement que pour certaines substances, la compression de la matière est favorable à une bonne combustion; il s'agit donc en réalité de cas d'espèces.

Les chaleurs de combustions antérieures ont été rassemblées dans le tableau IX à côté des nôtres. Ainsi que nous l'avons déjà signalé elles présentent des écarts souvent très grands; mais en outre, on y remarque pour une substance, une décroissance à peu près continue de la chaleur de combustion, c'est-à-dire que les valeurs les plus récentes sont toujours les plus petites et nous ajouterons que celles que nous présentons aujourd'hui n'infirmen pas cette règle.

Il semble que cette erreur par excès que l'on observe dans les premières déterminations soit due principalement à une erreur d'étalonnage de la bombe. Si, à cette époque, on disposait généralement de bons appareils de mesure, les thermomètres à mercure,

TABLEAU IX.

Substances	cal./g.	Qp. K. cal.	Noms des Auteurs
<i>m</i> -nitrobenzène.....	4155,6		Berthelot et Matignon (7)
		695,1	Swarts (8)
		690,4	Garner et Abernethy (9)
	4149		Puschin (10)
	4149		Rinkenbach (11)
	4150		Tomioka et Takahashi (12)
2,4-dinitrotoluène.....	4131,7	693,2	Badoche
		852,8	Garner et Abernethy (9)
	4709		Schmidt (13)
	4691		Tomioka et Takahashi (12)
	4636,4	846,9	Badoche
1,3,5-trinitrobenzène.....	3126,1		Berthelot et Matignon (7)
	3178		Rubzow et Sewerjanow (14)
		663,4	Garner et Abernethy (9)
	3096		Tomioka et Takahashi (12)
	3095,3	657,5	Badoche
2,4,6-trinitrotoluène.....	3691		Rubzow et Sewerjanow (14)
		820,7	Garner et Abernethy (9)
	3598,9		Rinkenbach (11)
	3592		Tomioka et Takahashi (12)
	3593,7	814,1	Badoche
2,4,6-trinitro- <i>m</i> -xylène.....	4039,4		Rinkenbach (11)
	4026		Tomioka et Takahashi (12)
	4019,5	967,4	Badoche

on n'avait pas encore défini la substance servant d'étalon. Il suffit de parcourir la littérature thermochimique pour s'apercevoir que non seulement le choix de la substance, mais aussi la valeur de la chaleur de combustion à adopter, étaient laissés au gré de l'expé-

rimentateur, et, suivant une tendance, bien souvent admise, que la plus grande valeur doit être la meilleure, celui-ci choisissait la plus grande parmi celles qui étaient connues. Ainsi, l'équivalent en eau trop fort conduisait nécessairement à une chaleur de combustion trop grande. Nous ne voyons guère que cette explication, car dans le perfectionnement apporté à l'outillage thermochimique, au cours de ces dernières années, on a cherché avant tout à éviter les pertes de chaleur au cours de la combustion. Enfin nous ne pensons pas que l'on puisse incriminer la pureté des produits, on dispose généralement d'une quantité importante de substance qui permet d'effectuer une bonne purification.

Conclusions. — Cette étude des dérivés nitrés de la série benzénique a été complétée par le calcul des chaleurs de combustion moléculaire à volume constant Q_v , et à pression constante Q_p ; ainsi que par le calcul de la chaleur de formation à pression constante C.F.P. à partir des éléments. Les résultats obtenus sont donnés dans la tableau X. Voici les principaux faits qui en sont déduits :

1° L'introduction du troisième groupement NO_2 à la molécule dinitrée du benzène et de ses homologues méthylés a pour effet

TABLEAU X.

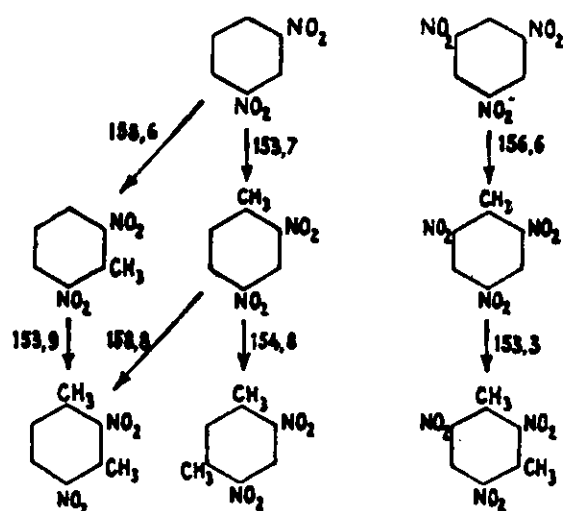
Substances	Formules	Poids moléculaires	Q_v à 17° K. cal.	Q_p à 17° K. cal.	C. F. p à 17°
<i>m</i> -dinitrobenzène.....	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$	168,04	694,32	693,46	+ 10,06
2.4-dinitrotoluène.....	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$	182,06	817,73	816,88	+ 19,11
2.6-dinitrotoluène.....	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$	182,06	832,67	831,80	+ 14,49
2.4-dinitro <i>m</i> -xylène.....	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$	196,07	1006,31	1005,73	+ 23,03
4.6-dinitro <i>m</i> -xylène.....	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2$	196,07	1002,33	1001,75	+ 27,01
1.3.5-trinitrobenzène.....	$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$	213,04	659,65	657,48	+ 11,36
2.4.6-trinitrotoluène.....	$\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$	227,06	815,98	814,40	+ 17,71
2.4.6-trinitro <i>m</i> -xylène....	$\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_6\text{N}_3$	241,07	969,01	967,41	+ 27,17

d'abaisser la chaleur de combustion d'une quantité voisine de 36 K.cal./mol. Cette valeur moyenne est identique à celle que nous avons trouvée précédemment chez les dérivés nitrés du naphthalène (1), les valeurs limites étant dans le cas présent de 32,8 et 38,3 K.cal. Si l'on considère les différences entre les chaleurs de formation, on observe que le passage d'un dérivé dinitré au dérivé trinitré correspondant s'effectue généralement avec dégagement de chaleur, assez faible il est vrai, puisqu'il est compris entre 0,16 et 4,14 K.cal. Cependant on relève une exception dans la transformation du 2.4-dinitrotoluène en 2.4.6-trinitrotoluène qui se produit avec absorption de chaleur de 1,40 K.cal. ;

2° Entre deux isomères dinitrés, il existe une différence moyenne de 4,5 K.cal./mol. dans les chaleurs de formation, les valeurs trouvées réellement étant de 4,92 pour les isomères toluéniques et de 3,98 pour les isomères xyléniques. De plus on constate que des deux isomères, celui qui a la plus petite chaleur de formation est celui qui possède les deux groupements NO_2 au voisinage immédiat d'un radical CH_3 . Le 1-méthyl-2.6-dinitrobenzène et le 1.3-diméthyl-2.4-dinitrobenzène ont une chaleur de formation plus petite que les deux autres isomères;

3° Quand on passe d'un dérivé nitré du benzène au dérivé correspondant du toluène, puis de ce dernier à celui du xylène, c'est-à-dire quand la molécule s'accroît du groupement CH_2 , on constate que l'augmentation de la chaleur de combustion correspond à deux valeurs, différant l'une de l'autre de 4,5 K.cal., qui est la chaleur d'isomérisation des dérivés dinitrés. La première, ΔQ , est voisine de 154,5 K.cal., elle est sensiblement identique à celle déjà connue pour des molécules plus simples. Cette valeur représente la moyenne des accroissements qui ont été obtenus suivant les transformations représentées au tableau XI par les flèches verticales. La seconde de ces valeurs, $\Delta Q'$, la plus élevée, est voisine de 159 K.cal., elle résulte des transformations indiquées par les flèches obliques.

TABLEAU XI.



On voit ainsi qu'à la valeur $\Delta Q = 154,5$ K.cal., que l'on peut appeler normale, correspondent les homologues dinitrés obtenus par addition, au moins hypothétique, de CH_2 en position ortho-para par rapport aux NO_2 , tandis qu'à la valeur $\Delta Q' = 159$ K.cal. correspondent les homologues, par addition de CH_2 en ortho-ortho. Par suite on remarque que l'addition en ortho-ortho, laquelle conduit à une chaleur de combustion plus élevée, devra nécessiter au moment de l'addition une dépense d'énergie plus grande que celle en ortho-para. Ce fait se trouve évidemment en faveur de la notion d'empêchement stérique ; celle-ci, tout comme la règle précédente, laisse prévoir que l'obtention du 1-méthyl-2,4-dinitrobenzène à partir du *m*-dinitrobenzène doit être plus facile à réaliser que celle du 1-méthyl-2,6-dinitrobenzène. Cependant on remarque que la molécule trinitrée échappe à cette règle, et que l'addition de CH_2 , qui a lieu nécessairement en ortho-ortho, conduit néanmoins à un ΔQ normal.

Enfin signalons qu'il existe une troisième valeur de ΔQ , obtenue par comparaison du 2,6-dinitrotoluène au 4,6-dinitro *m*-xylène, elle est égale à 150 K.cal., et diffère des précédentes d'un multiple de 4,5. Pour l'instant nous manquons de faits expérimentaux qui permettent d'interpréter facilement l'addition hypothétique de CH_2 à la première molécule. En effet, ainsi qu'il est facile de s'en rendre

compte sur les schémas, la molécule toluénique précédente, ne se prête qu'à une addition méthylénique ortho-para, laquelle a été déjà enregistrée avec un ΔQ normal. Il ne reste donc à envisager qu'une addition méta-méta, qui pourrait correspondre à $\Delta Q' = 150$ K.cal., mais alors elle conduit à un dérivé dinitré du *p*-xylène, dont la chaleur de combustion est inconnue.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 549.
- (2) BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* 1937, 4, 232.
- (3) Table des Constantes et données numériques, vol. VII, 2, 1925-1926 p. 1708, 1715 et 1716.
- (4) BLANKSMA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 28, 94.
- (5) FITTIG, *Ann. der. Chem.*, t. 147, p. 15. → GRBVINGK, *Ber.*, 1884, 17, 2422.
- (6) JARGER, *Z. Kryst.*, t. 42, p. 161.
- (7) BERTHELOT et MATIGNON, *C. R.*, 1891, 113, 246. — *Ann. Chim.* (6), 1892, 27, 306.
- (8) SWARTS, *Bull. Acad. Belg.*, 1914, 1, 18.
- (9) GABNER et ABERNETHY, *Proc. Roy. Soc. London*, 1921, 99, 213.
- (10) PUSCHIN, *Z. Phys. Chem.*, 1926, 124, 16.
- (11) RINKENBACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 116.
- (12) K. TOMIOKA et H. TAKAHASHI, *Rep. Res. Dep. Nav. Expt.*, 1934, p. 122.
- Tables An. In. de Constantes (1931-1934), 1^{re} part., vol XI, p. 12-51.
- (13) SCHMIDT, *Z. das gesamte Schiess und Sprengstoffwesen*, 1934, 29, 259.
- (14) RUBZOW et SEWERJANOW, *J. Soc. Chim. Russe*, 1918, 50, 140.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie Organique.)

NOTES

N° 57. — Sur la préparation du chlorure de thionyle chimiquement pur; par MM. P. CARRÉ et D. LIBERMANN.

(12.1.1939.)

Le chlorure de thionyle, ordinairement préparé par l'action de l'anhydride sulfurique sur le chlorure de soufre, est assez difficile à purifier complètement.

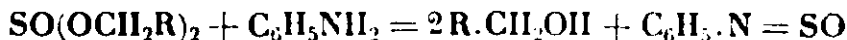
On obtient facilement un produit pur par les réactions suivantes :

1° Préparation d'un sulfite neutre d'alcoyle par action d'un alcool primaire sur le chlorure de soufre (1) :



C'est l'alcool *n*-butylique qui nous a donné les meilleurs résultats.

2° Transformation du sulfite neutre d'alcoyle en thionylaniline, par action de l'aniline :



(1) ROSENHEIM et LIEBKNECHT, *Ber.*, 1899, 31, 405; WARLITZ, *Lieb. Ann.* 143, 172; ARBOUSOFF, *Ber.*, 1909, 41, 429.

3° Décomposition de la thionylaniline par l'acide chlorhydrique anhydre avec production de chlorure de thionyle :



Cette réaction est réversible; lorsqu'elle est effectuée à basse température et en solution suffisamment diluée, elle donne un bon rendement en chlorure de thionyle; en milieu concentré, et à chaud, vers 60-80°, c'est au contraire la thionylaniline qui se forme avec un bon rendement par l'action du chlorure de thionyle sur le chlorhydrate d'aniline.

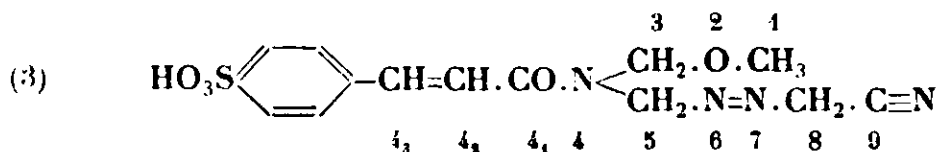
1. *Préparation du sulfite neutre de n-butyle.* — Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube d'arrivée plongeant au fond du ballon, on introduit 116 g. de chlorure de soufre; on porte la température de ce dernier à 120°, puis on fait arriver dans le chlorure de soufre, avec une vitesse aussi grande que possible, les vapeurs de 100 g. d'alcool butylique, en maintenant la température entre 120 et 130°, sans dépasser la température de 130°; quand tout l'alcool butylique est introduit on continue de chauffer jusqu'à cessation du dégagement gazeux, ce qui a lieu peu de temps après. On laisse refroidir, on décante le liquide d'un peu de soufre qui s'est déposé, on lave à l'eau froide pour décomposer le chlorure de soufre non attaqué, on sèche et on distille, d'abord à la pression ordinaire pour récupérer le chlorure de butyle, puis dans le vide pour isoler le sulfite de butyle. On obtient ainsi 50 g. de sulfite de butyle, Eb₁₅ : 126-128°, soit un rendement de 58 0/0 de la théorie par rapport à l'alcool butylique mis en jeu.

2. *Préparation de la thionylaniline.* — 40 g. de sulfite de butyle et 19 g. d'aniline sont placés dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux. On chauffe au bain d'huile pour déterminer la réaction, et de manière à distiller l'alcool butylique produit; lorsqu'on a recueilli la quantité presque théorique d'alcool butylique (29 à 30 g.), on distille dans le vide la thionylaniline formée. On obtient ainsi 25 à 26 g. de thionylaniline, Eb₂₀ : 104-105°, Eb₇₆₀ : 198-201°, soit un rendement de 90 0/0 de la théorie.

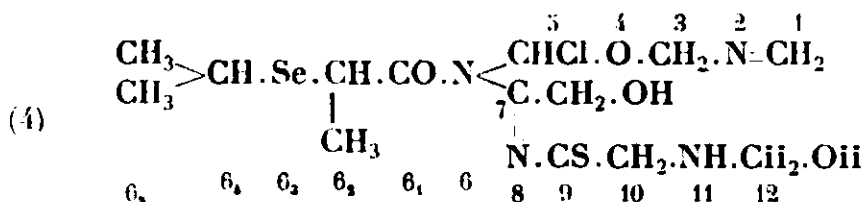
3. *Transformation de la thionylaniline en chlorure de thionyle.* — On dissout 30 g. de thionylaniline dans 20 fois son poids environ de kérosène purifié et désodorisé (Eb. : 200-250°), on refroidit à — 10°, et on fait passer dans la solution un courant de gaz chlorhydrique sec, en agitant. La réaction terminée, on essore le chlorhydrate d'aniline à l'abri de l'humidité, et on rectifie la solution pour isoler le chlorure de thionyle; on obtient 24 g. de chlorure de thionyle pur, Eb : 77-78°, soit un rendement de 93 à 94 0/0 de la théorie.

Cette dernière phase de l'opération permet aussi de purifier le chlorure de thionyle du commerce, par l'intermédiaire de la thionylaniline, qui est alors préparée selon les indications de Michaelis (2) par la réaction du chlorure de thionyle ordinaire sur le chlorhydrate d'aniline dans le benzène à chaud.

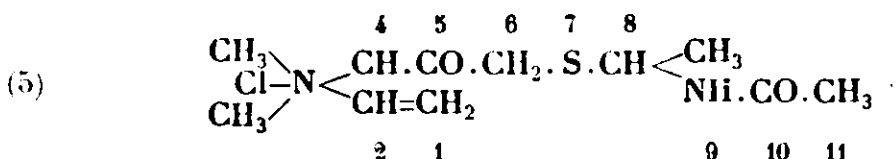
(2) MICHAELIS, *Ber.*, 1892, 24, 746.



(Phène-4₃-acide sulfonique-4' oxy-4₁ propène-4₂ yl)-4 [trianza-4.6.7-oxa-2 pentacarbène-6] nitrile-9.



Chloro-5 (diméthyl-6₂.6₁ oxo-6₄ [séléna-6₃ tétracarbanyl] 6-méthylol-7 thioxo-9 [tétraza-2.6.8.11 oxa-4 heptacarbadiène-1.7] ol-12.



Chlorure de triméthyl-3.3.8 dioxo-5.10 [azanum-3 thia-7 aza-9 octacarbène-1].

Etant donné l'importance de cet essai nous nous sommes demandé si on ne pouvait le simplifier et l'améliorer par l'application aux hétéroacycliques des quelques règles adoptées par la Commission de nomenclature de chimie organique du Congrès de la Haye (1928) de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (2).

Les essais ayant été satisfaisants, nous avons persévéré dans cette voie et voici les règles que nous proposons :

1° Les corps sont considérés comme résultant de la substitution des hétéroatomes ou hétérogroupe aux groupes carbonés d'un carbure saturé correspondant (3) ;

2° La chaîne principale sera celle qui comporte le plus d'hétérogénéité et qui permettra l'écriture la plus facile du nom ;

3° Les liaisons multiples seront indiquées par les suffixes *ène* et *yne* et le numérotage se fera de la même manière que pour les composés, non saturés homogènes ;

4° Le numérotage sera fait de telle sorte que la règle des *plus petits nombres* soit observée pour le mieux ;

5° Le nom du carbure correspondant à l'armature de la chaîne principale sera énoncé en dernier, pour éviter toute confusion et bien marquer l'hétérogénéité de cette chaîne, celle-ci sera précédée du préfixe *hétéro* (4) ;

(2) Cf. STELZNER, *Litteratur register der organischen Chemie* (1919-1920-1921).

(3) J. van ALPHEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, 56, 343, a fait quelques essais en s'appuyant sur ce principe.

(4) Préfixe suggéré par M. le Professeur DELÉPINE.

6° Les hétéroatomes ou hétérogroupeS seront indiqués par les préfixes classiques : *oxa*, *thia*, *séléna*, *aza*, etc.

Chacun de ces vocables sera éventuellement précédé d'un préfixe spécifiant le nombre d'hétéroatomes ou hétérogroupeS de la chaîne.

7° Pour les chaînes latérales on s'inspirera des règles énoncées plus haut ;

8° L'ordre d'écriture sera le suivant :

a) Chaînes latérales ;

b) Substituants simples, tels le groupe méthyle ;

c) Les hétérogroupeS ou hétéroatomes ;

d) Le carbure correspondant à l'armature de la chaîne principale précédé du préfixe *hétéro* suivi éventuellement d'un suffixe indiquant une fonction.

Exemple : l'oxyde d'éthyle s'écrira *oxa-3-hétéropentane*, l'oxyde de méthyle et de β -octyle, le méthyl-3-*oxa-2-hétérononane*.

Remarques. — 1° Comme l'on peut se rendre compte, les diverses règles énoncées ci-dessus sont, à quelques variantes près, celles recommandées par les différents congrès de nomenclature de chimie organique.

2° Quand dans une chaîne latérale l'appellation classique est beaucoup plus simple que les nouvelles appellations, il y a lieu de préférer cette première, ainsi CH_3NH , s'appellera méthylamino au lieu d'aza hétéroéthyl ;

3° Hétéroatomes ou hétérogroupeS de bout de chaîne. Ceux-ci ne seront pas comptés comme faisant partie de la chaîne principale, exemple : NH_2 , SO_3H , OH des alcools (5), O_2H des acides (5), OH des aldéhydes (5), $\text{N} \equiv$ des nitriles (ce groupe sera désigné par le préfixe *nitrilo*), etc. ;

4° Isonitriles. Pour la facilité d'écriture ceux-ci seront considérés comme répondant à la structure $\text{-N}=\text{C}$ et pour pouvoir différencier des corps tels que $\text{R-N}=\text{CH}_2$ et $\text{R-N}=\text{C}$ on désignera le groupe $\text{-N}=\text{C}$ dans les carbylamineS par l'appellation *carbylamino* ainsi la méthylcarbylamine s'appellera carbylamino-2-hétéropropaue.

Pour expliciter ces différentes règles nous les avons appliquées aux exemples proposés par M. Rambaud.

I. Diamino-1.8-triaza-2.4.6-hétérooctane.

II. Chlorométhyl-4-méthyl-7-thiol-9-oxo-3-oxa-5-diaza-2.7-hétéro-décanol-1.

III. (Sulfo-4'-phényl-1')9-(oxa-2''-hétéropropyl-1'')-6-oxo-7-nitrilo-1-triaza-3.4.6-hétérononadiène-3.8 (6).

IV. (Chloro-1'-oxa-2'-aza-4'-hétéropentène-4'-yl-1')-7-méthylol-6-diméthyl-9.11-oxo-8-thioxo-4-séléna-10-triaza-2.5.7-hétérododécène-5-ol-1.

V. Chloro-3-triméthyl-3.3.8-dioxo-5.10-diaza-3.8-undécène-1.

En ce qui concerne l'établissement de la formule développée, on

(5) Les règles d'appellations de la nomenclature classique seront conservées.

(6) Nous n'avons pas pris la même chaîne que M. RAMBAUD.

procèdera, connaissant le nom systématique de la manière suivante : sachant que la chaîne principale présente la charpente d'un dérivé à n atomes on écrira en premier lieu la suite des nombres

$$1, 2, 3, \dots n$$

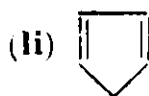
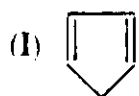
On placera ensuite en regard de chaque chiffre et dans l'ordre suivant : 1° les hétéroatomes ou hétérogroupe ; 2° les liaisons multiples ; 3° les substituants ; 4° les chaînes latérales établies de la même manière que la chaîne principale ; 5° on complètera la formule de façon à ce que les valences soient respectées.

II. Composés hétérocycliques (7).

Les règles énoncées plus haut s'appliquent parfaitement à ces composés. Trois cas sont à considérer. *a)* Le composé est mononucléaire ; *b)* le composé est polynucléaire ; *c)* le composé est mixte, c'est-à-dire qu'il est à la fois cyclique et acyclique.

a) Composés mononucléaires. — L'application des règles concernant les hétéroacycliques à de tels hétérocycles ne présente aucune difficulté ; au lieu de la chaîne, on considérera le cycle carboné dont la charpente s'identifie avec le composé considéré : ainsi le thiophène, le pyrrole ont la charpente du cyclopentadiène et s'écriront dans la nouvelle nomenclature thia-1-hétérocyclopentadiène-2.4, aza-1-hétérocyclopentadiène-2.4, la pyridine s'écrira l'aza-1-hétérocyclohexatriène-1.3.5.

Aucune ambiguïté ne sera possible et les corps seront nettement différenciés, exemple :



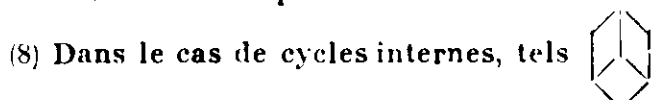
(I) serait un cyclopentadiène alors que (II) serait un hétérocyclopentadiène.

b) Composés polynucléaires. — On fera également dériver le composé du carbure polycyclique dont la charpente se rapproche le plus du corps considéré. Mais au lieu d'employer pour le cycle carboné une appellation systématique, on prendra le nom trivial du cycle (8), ainsi la quinoléine s'appellera aza-1-hétéronaphtalène. l'isoquinoléine l'aza-2-hétéronaphtalène.

Les purines sont apparentés au cycle de l'indane, etc.

(7) Lorsqu'un corps présente la structure d'un cycle, il faut autant que possible conserver dans le nom son caractère cyclique même s'il est plus facile de le faire dériver d'une chaîne droite, ainsi le tétrahydrofuran ou époxy-1.4-butane s'appellera oxa-hétérocyclopentane.

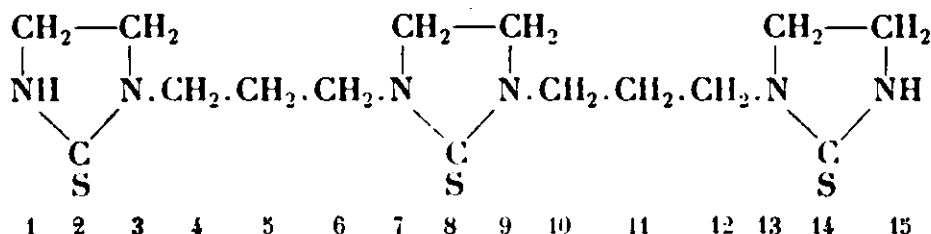
Une exception sera faite pour certains hétérocycles mixtes dont nous examinerons le cas plus loin.



il sera préférable d'employer la nomenclature systématique pour définir le cycle carboné.

L'effort de mémoire à fournir pour se rappeler ces structures types ne sera pas grand car, si on se rapporte à la liste dressée par A. M. Patterson (9), on voit que le nombre des polycycles carbonés dont on peut dériver tous les composés polynucléaires homogènes ou non s'élèvent à environ 80. Sur ces 80, 30 sont entièrement distincts et l'on peut considérer que sur ces 30, la moitié seulement est d'une utilité pratique.

c) *Composés hétérocycliques mixtes.* — Dans ce § nous nous sommes préoccupé uniquement des corps pour lesquels l'application des règles de nomenclature énoncées plus haut serait difficile ; ainsi J. van Alphen (10) a préparé le corps suivant :



auquel il a attribué le nom de 1,3-bis (3'-(2''-thio-tétrahydro-imidazolyl-1'')-propyl)-2-thio-tétrahydro-imidazole.

La nouvelle nomenclature que nous proposons nous donne la possibilité d'énoncer le nom de ce corps sous une forme beaucoup plus simple en considérant que les groupes $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ fixés sur les azotes sont analogues à des époxydes, on appellera de tels groupements *époéthyl*, et le nouveau nom sera triépoéthyl-1.3.7.9.13.15-trithioxo-2.8.14-hexaza-1.3.7.9.13 15-hétéropentadécane.

Des corps de ce genre, si compliqués puissent-ils être, seront nommés facilement, même si les groupes épo sont hétérogènes, on les assimilera à des chaînes latérales hétérogènes, ainsi $-\text{N}=\text{CH}-\text{S}-$ s'énoncera

épo-aza-1'-thia-3'-hétéropropène-1'-yl-1'-3'...

III. Possibilité d'une tabulation purement alphabétique.

L'anarchie dans laquelle se trouvait la nomenclature de la chimie organique au début de ce siècle avait obligé les ouvrages de références à employer une classification des composés organiques par formules brutes (10) ; en effet un corps pouvait être tabulé alphabétiquement à plusieurs endroits différents.

Mais l'avantage du classement par formules brutes n'est que provisoire (11) car le développement considérable du nombre des com-

(9) A. M. PATTERSON, Avant-propos des tables des matières de *Chemical Abstracts*.

(10) J. van ALPHEN, *Loc. cit.*

(10) Cf. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1900, 22, 478, 494.

(11) La classification par formules brutes a toutefois son utilité dans le cas d'identification de composés dont on connaît l'analyse élémentaire ainsi que certaines propriétés physiques (Richter, *Lexikon der Kohlenstoffverbindungen*).

posés organiques nous ramènera à la nécessité d'un classement à l'intérieur d'une même formule, par exemple le nombre des corps ayant la formule brute $C_{10}H_{16}$ ou $C_{10}H_{16}O$ est considérable.

Les ouvrages de références tels que le *Z. Blatt* et les *Chemical Abstracts* ont fait une tabulation mixte, c'est-à-dire à la fois alphabétique et par formules brutes.

D'autre part, le classement par formules brutes nécessite pour le lecteur la possession d'un formulaire et la possibilité à partir de celui-ci de calculer la formule brute d'un composé. Or, le calcul est quelquefois compliqué et les risques d'erreurs sont grands tant pour le lecteur que pour l'auteur de la Table.

Il est indéniable que le classement par ordre alphabétique est la solution de l'avenir.

La nomenclature chimique deviendra alors une véritable langue avec ses racines et ses règles propres.

Il est bien entendu que l'on conservera les noms triviaux quand la structure n'est pas encore certaine ou bien quand la nomenclature systématique s'avèrera inopérante, mais il faudra réduire ce besoin au strict minimum.

Les plus grosses difficultés provenaient de la tabulation des composés hétéroacycliques et hétérocycliques. Or, la nomenclature que nous présentons comble cette lacune, elle permet un découpage du nom qui facilite grandement le classement. Ainsi le corps III serait dans les tables du Bulletin de la Société Chimique de France écrit de la manière suivante :

HÉTÉRONONADIÈNE-3.8 (AZA-3.4.6) (TRI-) (Nitrilo-1) (Oxo-7-)
(Oxa-2''-hétéropropyl-1''.6-) (Sulfo-4'-phényl-1'.9).

Les corps homéomères tels que le pyrrole et le thiophène seraient classés à côté l'un de l'autre :

HÉTÉROCYCLOPENTADIÈNE-2.4 (AZA-1-)
HÉTÉROCYCLOPENTADIÈNE-2.4 (THIA-1-),

On pourrait convenir que le nom du carbure dont la charpente se rapproche le plus du corps considéré serait écrit en 1^{er} en caractères gras, les hétéroatomes viendraient ensuite également en caractères gras, puis les substituants classés par ordre alphabétique imprimés en caractères italiques. Ce sont ces règles de découpage que j'applique dans la confection des tables du Bulletin de la Société Chimique de France et, sans vouloir les imposer, je crois qu'elles pourraient servir de base à une discussion qui permettrait de faire cesser l'anarchie qui règne en cette matière.

Je tiens à remercier très vivement MM. les Professeurs Delépine, Dupont et Marquis ainsi que M. Champetier des conseils qu'ils ont bien voulu me donner.

BIBLIOGRAPHIE

A short manual of aystematic qualitative analysis by means of modern drop reactions (3^e édition) par le Prof. Dr. C. J. van NIEUWENBURG et Miss Dr. G. DULFER. 96 p., 23 × 15 cm., relié, 3 fl. 75. Editeur D. B. Centen's Uitgevers-Maatschappij, Amsterdam, O. Z. Voorburgwal 115.

On rappelle aux non spécialistes que l'analyse à la touche procède par réactions spécifiques, sensibles et rapides. Le tube à essais et le filtre sont remplacés respectivement par une plaque à godets (ou une lame porte-objet pour microscope) et une centrifugeuse de petites dimensions. Avec ce matériel restreint et une consommation insignifiante de réactifs, un débutant caractérise 5 à 10 cations et quelques anions sur 300 mg. environ de substances, ces réactions étant réalisées au mieux sur 20 à 30 γ. Indépendamment du gain de temps, de l'économie de réactifs, ce procédé développe l'observation, permet aisément, comme le souligne le Professeur van Nieuwenburg, de passer de l'analyse qualitative routinière à un travail semi-quantitatif vers lequel on doit tendre. Après de judicieux conseils pour la réussite dans cette voie, les auteurs indiquent avec beaucoup de clarté les caractères analytiques principaux d'abord des cations les plus importants, puis ceux des anions, enfin ceux des éléments plus rares. Un quatrième chapitre traite de l'analyse par voie sèche: les auteurs lui reconnaissent une grande valeur didactique, à cause des indications qu'on en peut obtenir avec un minimum de matériel. Suit alors la marche systématique qui comporte encore l'emploi de l'hydrogène sulfuré et reste « la plus exacte et la plus sûre ». Le dernier chapitre comprend les procédés recommandés parmi les innombrables « drop reactions » et similaires: 36 réactifs en solution et 12 produits à l'état solide suffisent pour s'initier à cette méthode par ailleurs très élégante.

R. D.

Traité de pharmacie chimique par P. LEBEAU et G. COURTOIS, trois volumes, ensemble 3381 pages, 21 × 16 cm. Masson et Cie, éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6^e).

Le cadre et la présentation de la première édition de ce travail ont été conservés par la seconde. Cet ouvrage reste à la fois un livre d'enseignement et de documentation.

La partie bibliographique a été considérablement accrue en raison de la nécessité de la mettre en harmonie avec les résultats des recherches chimiques, physiologiques et pharmacodynamiques les plus récentes, obtenus tant en France qu'à l'étranger, concernant l'application des médicaments chimiques à la thérapeutique. De ce fait, l'ouvrage initialement de 2200 pages en comporte maintenant plus de 3300.

La presque totalité de l'ancien texte a subi une refonte impor-

tante, par suite des additions ayant trait à des travaux parus dans cette dernière décade, ou des modifications imposées par la pharmacopée française de 1937 et aussi par quelques nouvelles pharmacopées étrangères. En outre, de nombreuses indications visant l'emploi des médicaments chimiques en phytopharmacie ont été introduites; il en a été fait de même pour les produits prescrits en médecine vétérinaire.

L'ouvrage comprend dans ses grandes lignes une étude approfondie des produits chimiques définis employés comme médicaments et, pour chacun d'eux, des indications sur les matières premières servant à leur fabrication, des données sur leurs modes de préparation industrielle, une description détaillée de leurs propriétés et de leurs essais comparés au point de vue de leur utilisation en pharmacie ainsi que de l'exposé de leur action physiologique et leur utilisation en thérapeutique, en médecine vétérinaire et en phytopharmacie.

On y trouve mentionnés la plupart des médicaments nouveaux, avec des renseignements sur leur emploi. Ces indications pourront être utiles, non seulement aux médecins, mais aussi aux pharmaciens, aux industriels producteurs, qui ont besoin d'être documentés sur les nombreux médicaments non inscrits dans les formulaires officiels.

En dehors des produits fournis par la chimie minérale et la chimie organique proprement dite, un grand développement a été donné aux principes définis extrait du monde organisé et les chapitres traitant des vitamines, des hormones, des alcaloïdes et des glucosides sont particulièrement développés.

Plus de deux cents médicaments nouveaux préconisés depuis 1929 ont été décrits et la plupart d'entre eux sont entrés nettement dans le domaine thérapeutique.

La classification adoptée dans le traité se rapproche le plus possible de celle qui est habituellement employée en chimie minérale et organique.

Malgré l'importance de la partie documentaire, qui complète si utilement le texte de l'ouvrage, l'étudiant distinguera facilement les questions essentielles correspondant aux programmes imposés.

Sans vouloir faire œuvre de bibliographie complète dans un sujet aussi étendu, les auteurs ont tenu cependant à mentionner les documents les plus intéressants parmi ceux qui ont été consultés pour la rédaction de l'ouvrage. Cette partie, qui en constitue une sorte de prolongement, présente un caractère d'utilité plus générale pour tous les chercheurs qui s'intéressent aux applications de la chimie thérapeutique.

Le traité comprend deux tomes correspondant à la division même de l'enseignement, qui est réparti sur deux années :

Le premier traite des médicaments chimiques fournis par la chimie minérale, y compris ceux se rattachant aux corps radioactifs et aux colloïdes, ainsi que des composés organiques de la série acyclique.

Le second, divisé en deux volumes, a trait à l'étude des composés de la série cyclique, terpénique, hétérocyclique et des compo-

sés organiques azotés en général, ainsi qu'à celle des hormones, des vitamines, des alcaloïdes, des glucosides et des albuminoïdes.

Telle est, sommairement présentée, cette œuvre de vingt années d'enseignement et de critique bibliographique; un large succès lui est réservé : modeste récompense d'un labeur aussi opiniâtre que consciencieux.

R. D.

Chemistry of proteins. Chimie des protéides. D. JORDAN LLOYD et A. SHORE. 1 vol., J. and A. Churchill Ltd., ed., Londres, 1938, 532 p.

Malgré l'intérêt que présente une « chimie des protéides » pour un public très étendu de chimistes, de physiologistes et d'industriels, peu d'auteurs ont assumé la charge d'écrire un livre consacré à ce sujet. L'entreprise présente, en effet, une extrême difficulté en raison de la multiplicité des domaines auxquels elle doit nécessairement toucher et des lacunes que comportent, malgré la somme considérable de travaux déjà poursuivis sur les protéides, nos connaissances sur la plupart des questions posées par l'étude de ces corps.

Chimie organique, physico-chimie, biochimie du métabolisme, chimie industrielle doivent également être familières à l'auteur d'un tel ouvrage. L'on conçoit dès lors que la plupart de ceux qui ont été consacrés aux protéides n'aient envisagé que l'un des aspects de la biochimie de ces corps. Celui que nous présentent Miss Jordan Lloyd et Miss Shore est d'une rare qualité comme en sont garants la personnalité des auteurs, le patronnage de Sir Frederic Gowland Hopkins et le contrôle de divers chapitres par des biochimistes aussi éminents que W. T. Astbury, R. Chibnall et E. J. Cohn.

L'énumération des titres des quatorze chapitres qui y sont contenus rend compte du plan de l'ouvrage. La voici : 1^{re} partie (1-263) Nature et constitution des protéides (I), Diverses classes de protéides (II), Méthode d'analyse des protéides (III), L'individualité des protéides (IV), Biochimie des protéides et des acides aminés (V), Enzyme protéolytiques (VI), Les combinaisons d'acides aminés dans la molécule protéique (VII). 2^e Partie (264-495), Architecture de la molécule protéique (VIII), Combinaison des protéides avec les acides et les bases (IX), Propriétés des solutions protéiques (X), Absorption et perte d'eau par les gels et les tissus (XI), Action spécifique des sels sur les solutions protéiques (XII), Dénaturation et coagulation (XIII), Théorie des solutions protéiques (XIV).

Aucune critique de ce livre ne pourrait être plus judicieuse que celle faite par Sir Frederic Gowland Hopkins s'exprimant en ces termes : « Le sujet comporte, bien entendu, deux parties principales : la chimie de la constitution des protéides et leur physico-chimie. Au point de vue didactique strict, elles sont examinées séparément dans cet ouvrage; mais l'importance de l'une pour l'autre n'y est jamais perdue de vue et le malheureux divorce don

ces deux aspects de la discipline chimique ont parfois à souffrir n'est pas à redouter ici. »

Le livre de Misses Jordan Lloyd et Shore présente, pour la première fois, croyons-nous, une « chimie des protéïdes » bien mise à jour dont aucune partie n'est injustement sacrifiée à l'exposé des autres. Ce sont là de très grands mérites, rendant superflus les éloges que l'on ne saurait pourtant manquer de décerner aux auteurs.

J. ROCHE.

Fermente, Hormone, Vitamine und die Beziehungen dieser Wirkstoffe zueinander. Enzymes, hormones et vitamines et relations entre ces diverses substances douées d'activité physiologique. R. AMMON et W. DIRSCHERL, 1 vol., G. Thieme éd., 1938, Leipzig, 451 p.

C'est un précis de biochimie des enzymes, des hormones et des vitamines que présentent R. Ammon et W. Dirscherl. Un tel livre vient à son heure. En effet, les progrès faits depuis dix ans dans le domaine auquel il est consacré sont considérables, mais leur coordination est difficilement réalisable par les biochimistes non spécialisés et, de ce fait, leur diffusion a été jusqu'ici insuffisamment assurée.

L'ouvrage de MM. Ammon et Dirscherl est conçu clairement et sa présentation fait honneur à l'éditeur G. Thieme qui en a assumé la charge. La première partie (p. 1-143) est une vue d'ensemble de la biochimie des enzymes et de quelques-uns des principaux processus physiologiques auxquels participent ceux-ci (fermentation alcoolique et glycolyse anaérobie du muscle). Elle permet de se faire une idée précise de l'état actuel des questions qui y sont traitées. Les parties les plus originales de ce volume, celles qui rendront aussi les plus grands services, sont la seconde (Les hormones, p. 145-312), la troisième (Les vitamines, p. 315-405) et le chapitre général (Relation entre enzymes, vitamines et hormones, p. 407-440) qui leur fait suite. Elles constituent un exposé d'ensemble d'une bonne venue, résumant avec clarté une documentation très importante puisée aux sources les plus diverses.

Ce volume présente un attrait et un intérêt tout particuliers en ce qu'il illustre le rôle considérable joué par la biochimie dans le développement moderne de nos connaissances, non seulement sur la nature, mais aussi sur le rôle biologique des enzymes, des hormones et des vitamines. C'est à la lecture de tels livres que l'on peut mesurer le chemin parcouru depuis l'époque où la biochimie se trouvait cantonnée dans un domaine presque exclusivement analytique et où la physiologie considérait comme siennes toutes les questions jouées par le fonctionnement des êtres vivants. Aussi n'est-ce pas seulement à ceux pour qui les problèmes que comporte l'étude chimique des enzymes, des hormones et des vitamines sont familiers, que s'adresse ce livre, auquel il est juste de souhaiter un plein succès auprès des biochimistes français. J. ROCHE.

Tabellen und Vorchriften sur Quantitativen Analyse.

W. D. TREADWELL, 1 vol. in-8°, XII + 284 p., 126 fig., Franz Deuticke, Leipzig et Vienne, 1938, cartonné : 9 rmk.

Ce nouvel ouvrage de Treadwell contient les principales méthodes analytiques des domaines de la gravimétrie, de l'électro-analyse, de l'essai des métaux précieux et de l'analyse des gaz, présentées sous une forme aussi condensée que possible ; il est destiné spécialement aux chimistes possédant les notions élémentaires de l'analyse. Un chapitre spécial est en outre consacré à l'analyse élémentaire des corps organiques et un autre à la séparation des composés organiques et minéraux par distillation.

Les gaz de combat, leur fabrication, propriétés physiques, chimiques et toxicologiques, détection et analyse. M. A. MEYER, Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon, 2^e édition revue et complétée. Préface de M. le Général DUCHÈNE, Inspecteur général de la Défense aérienne du Territoire, Ch. Lavauzelle, édit., 6 francs.

M. le Professeur A. Meyer qui assume les délicates fonctions de Président du Comité technique de la défense passive de Dijon a bien voulu rééditer et compléter la 1^{re} édition de son opuscule sur les gaz de combat, cette édition ayant été rapidement épuisée, ce qui est la marque du succès.

Cet ouvrage peut se diviser en 3 parties :

Dans la première partie l'auteur traite de l'historique de la guerre des gaz, des classifications, des modes d'emploi et des propriétés générales des gaz toxiques.

Dans la deuxième partie sont passés en revue les principaux produits étudiés pendant la guerre 1914-1918, avec leurs procédés de fabrication, leurs propriétés physiques, chimiques, physiologiques et analytiques.

A signaler que dans cette 2^e édition l'auteur a ajouté un chapitre spécial sur l'action des gaz de combat sur les matières alimentaires, sujet très important aussi bien au titre militaire qu'au point de vue de la défense passive.

Dans la troisième et dernière partie, l'auteur traite de la détection, des principales fabrications chimiques constituant le « potentiel agressif », il termine par un aperçu sur l'avenir de la guerre des gaz.

L'ouvrage s'adressant particulièrement aux personnes chargées de l'instruction Z, l'auteur a donné quelques indications concernant le diagnostic rapide, les premiers soins à apporter et surtout ce qu'il ne faut pas faire dans les cas d'intoxication, ceux-ci se produisant presque toujours en absence de médecin.

L'ouvrage de M. le Professeur Meyer répond bien au but qu'il s'est proposé : servir de guide au personnel chargé de l'instruction Z de la population civile.

C'est en plus une excellente introduction à l'étude de la chimie de guerre qu'une importante et judicieuse bibliographie permet de faire facilement.

Nul doute que cet opuscule tant par la clarté de l'exposition que par le fond obtienne le succès qu'il mérite. G. K.

Gmelins handbuch der anorganischen chemie. VIII^e édition.

Edité par Verlag Chemie G.m.b.H. Berlin 1938.

Le fascicule suivant vient d'être publié :

N° 64. Rhodium. Un volume 26 × 18 de 153 pages, prix 20,25 RM. Ce second volume des métaux de la série du platine résume clairement et avec un très grand nombre de références bibliographiques l'ensemble des connaissances chimiques relatives au rhodium. A côté des préparations et des propriétés du métal et de ses sels minéraux et organiques, une large place a été faite à l'étude des sels doubles et de fort nombreux complexes. Bibliographie arrêtée en décembre 1937. M. BASSIÈRE.

ERRATUM

N° de Janvier 1939.

Mémoire **CORNUBERT, ANDRÉ**, de **DENIS, JOLY** et **STREBEL**, n° 7, t. 6, p. 111 et 112.

Les trois premières lignes de la page 112 doivent être reportées immédiatement avant le dernier tableau de la page 111.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 JANVIER 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE FILLES à Sèvres (S.-et-O.); MM. BIRSTEIN, CARDINI, MATHIEU, POINÇON, RAMAT, ROUGEOT, BERTHIER.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. ANGELETTI (Antonio), Professeur, Directeur de l'Instituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologia, R. Università di Perugia (Italie), présenté par MM. DELAËY et CHARONNAT.

M. BENEZECH (Christian), Licencié ès sciences physiques, 6, Grand' Rue, Montpellier (Hérault), présenté par MM. CRISTOL et FOURCADE.

M. CHARGHI (Nader), Pharmacien, Licencié ès sciences physiques, 5, rue de l'Ecole de Droit, Montpellier (Hérault), présenté par MM. GODCHOT et MOUSSERON.

M. JUMEL (Georges), Licencié ès sciences, Ingénieur-chimiste I. C. M., Chef de Laboratoire aux Raffineries Chantenay, Nantes (Loire-Inférieure), présenté par MM. GODCHOT et VIÈLES.

M. KAUFMANN (Adolphe), étudiant en Chimie, 16, avenue de Champel, Genève (Suisse), présenté par MM. DELAËY et CHARONNAT.

LABORATOIRE DE CHIMIE AGRICOLE ET INDUSTRIELLE du Gouvernement général de l'Algérie, Faculté des Sciences, Alger (Algérie), présenté par MM. GUNTZ et SIROT.

VINCENT (Daniel), Docteur en médecine, Docteur ès sciences, Docteur en pharmacie, Chef des travaux à la Faculté de Médecine, 14, place Carnot, Lyon (Rhône), présenté par MM. FLORENCE et ENSELME.

La Société a reçu les plis cachetés suivants : N° 773, déposé par M. GESTEAU, le 17 janvier 1939; N° 774, déposé par M. COLNOT, le 18 janvier 1939; N° 775 et 776, déposés par M. R. QUELET, le 23 janvier 1939; le pli cacheté N° 484, déposé par M. R. BOUSSET a été réenregistré le 16 janvier 1939 sous le N° 772 pour une nouvelle période de dix années.

La Société a reçu la thèse de M. G. E. CARPÉNI intitulée : *Contribution à l'étude physico-chimique de la fonction ène-diol- α -cétonique. Electrométrie et spectrographie dans l'ultrat-violet*. Thèse de Doctorat ès sciences, Paris 1938.

M. A. WILLEMART, au nom de M. D. DUVEEN et au sien, expose la *Synthèse du tétraphényl-2.6.10.12-bis-(diphényl)-9.11-naphtacène*.

Les auteurs rappelleront les différents modes de synthèses des composés naphtacéniques et les appliqueront à la synthèse du tétraphényl-2.6.10.12-bis-(diphényl)-9.11-naphtacène.

M. DOMANGE communique : *Sur quelques propriétés du sulfate de manganèse trivalent*.

Continuant l'étude du sulfate de manganèse trivalent, nous avons observé son comportement dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique.

On sait déjà que le sulfate de manganèse trivalent anhydre n'est stable que dans des solutions suffisamment concentrées d'acide sulfurique et, qu'à partir d'une certaine teneur en acide, le sel se transforme en sel brun hydraté. Ce dernier s'hydrolyse lorsque la concentration est insuffisante.

Nous avons placé du sulfate de manganèse III dans des flacons contenant de l'acide sulfurique à des concentrations connues et nous avons suivi d'une part le pouvoir oxydant de la solution, d'autre part sa coloration à l'aide d'un comparateur photoélectrique.

Les courbes qui représentent les variations du pouvoir oxydant et de la coloration ont un point anguleux très net au point de transformation des deux sels. La concentration de l'acide est alors de 75,2 0/0 en poids d'acide sulfurique.

Une observation de la phase solide au microscope a permis de déceler l'apparition des cristaux bruns hydratés pour une concentration de 75,3 0/0.

Il est donc permis de fixer le point de transformation à 75,25 0/0 $\pm$ 1.

Le sel brun obtenu, cristallisé en tablettes hexagonales, répond à la formule : $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 6\text{OH}_2$.

On l'avait signalé jusqu'ici avec 4 molécules d'eau seulement.

Nous n'avons pas pu déterminer avec précision la concentration qui correspond à l'hydrolyse de ce sulfate hydraté. Elle se situe à 52 0/0 $\pm$ 1 d'acide sulfurique.

SÉANCE DU VENDREDI 10 FÉVRIER 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

LABORATOIRE DE CHIMIE AGRICOLE ET INDUSTRIELLE DU GOUVERNEMENT GÉNÉRAL DE L'ALGÉRIE ; MM. ANGELETTI, BENEZECH, CHARGHI, JUMEL, KAUFMANN, VINCENT.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. Antoine SALLELES, licencié ès sciences, 5, place de la Révolution, Béziers (Hérault); présenté par MM. GODECHOT et J. F. DURAND.

M^{lle} France ELLIS, chimiste au Laboratoire central de traitements chimiques, cité du Moulin-Vert, à Vitry (Seine); présentée par MM. KARL et DELABY.

Des plis cachetés ont été déposés : n° 777, par M. Pierre BARAN-SER, le 25 janvier; n° 778, par la SOCIÉTÉ ANONYME DES ÉTABLISSEMENTS ROURE-BERTRAND, fils et JUSTIN DUPONT, le 31 janvier; n° 779, par M. KADRINOV, le 10 février.

La Société apprendra avec regret la mort de M. Jean-Eugène LÉGER, né le 7 mars 1849, un de ses membres les plus anciens, puisqu'il appartenait à notre Groupement depuis 1876. Membre de l'Académie de Médecine, pharmacien honoraire des Hôpitaux de Paris. J.-E. LÉGER a publié une grande partie de ses recherches dans notre périodique. Il suffit donc de les rappeler brièvement. Elles ont porté notamment en chimie organique : sur une énorme contribution à l'étude des *alcaloides des quinquinas*, sujet qui n'a cessé de l'intéresser; ne publiait-il pas, à 89 ans passés, une revue sur les transformations de la quinidine et de quinine, dans un des derniers numéros du *Journal de Pharmacie et de Chimie*, sur les *alotines* dont l'altérabilité rend la préparation et la purification si délicates; sur l'*hordénine* des touraillons d'orge; sur la *chrysarobine*, l'*acide chrysophanique*. En chimie analytique, J.-E. LÉGER a publié diverses notes sur le dosage de la quinine dans les mélanges d'alcaloïdes du quinquina, sur l'identification du bismuth par l'iodobismuthate de cinchonine, etc... Il s'est aussi intéressé à maints travaux de pharmacie et de chimie appliquée à la pathologie et à l'hygiène.

Cette belle figure était, ces temps derniers encore, familière aux habitués de la Bibliothèque de la Faculté de Pharmacie, il la fréquentait assidûment. Les obsèques de J.-E. LÉGER ont eu lieu le 3 février, dans l'intimité, selon sa volonté, à Jouars-Pontchartrain; le Secrétaire général y assistait et il a présenté à la famille de notre regretté Collègue, les vives condoléances de la Société Chimique de France.

M. H. GAULT en collaboration avec J. SKODA et E. STECKL expose ses recherches sur les *méthylol-cyclopentanone* et *cyclohexanone*.

La condensation du formol avec la cyclopentanone, dans des conditions expérimentales bien déterminées, conduit, entre autres produits, à la monométhylol- et à la diméthylolcyclopentanones, dont les propriétés chimiques sont en cours d'étude.

La *diméthylol-cyclopentanone* qui fait l'objet de cette communication donne lieu à d'intéressantes réactions de polymérisation sous l'action des acides et des bases.

L'action de l'*acide chlorhydrique* concentré est particulièrement curieuse : la solution homogène obtenue vire rapidement au bleu et s'épaissit progressivement. Par dilution, il se sépare une résine. Les eaux-mères, bleues, abandonnent, par évaporation, un produit solide, amorphe, bleu violet, dont la solution alcoolique, elle-même bleue, vire au jaune par action des alcalins. La constitution de ce composé n'a pas encore été établie.

La *potasse caustique*, même aux grandes dilutions (1 0/0) précipite, quantitativement au bout de 24 heures, des solutions aqueuses de diméthylol-cyclopentanone, une résine insoluble dans tous les solvants habituels qui jaunit à partir de 280° et se décompose sans fondre vers 400°. Cette même résine se forme instantanément par action de la potasse N/10 à l'ébullition sur le diacétate de la diméthylol-cyclopentanone en solution hydroalcoolique. Les analyses conduisent à considérer que cette résine résulte de la condensation de deux molécules de diméthylol-cyclopentanone par élimination de trois molécules d'eau.

L'addition à une solution aqueuse à 20 0/0 de diméthylol-cyclopentanone, à température ordinaire, d'une solution de *carbonate de potassium* à 20 0/0, détermine la séparation, au bout de 24 heures, d'un liquide épais, soluble dans l'alcool. Par évaporation, les solutions alcooliques de ce liquide abandonnent une résine blanche, thermoplastique, qui jaunit à 240° et se décompose sans fondre au-dessus de 300°. Les dosages carbone-hydrogène et la cryoscopie dans l'acide acétique permettent de considérer que cette résine résulte de la condensation de deux molécules de diméthylol-cyclopentanone par élimination de deux molécules d'eau.

La *monométhylol-cyclohexanone* sous l'influence de traces d'acide sulfurique se condense, par élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules, en donnant naissance à un composé solide (F. 154°), soluble dans divers solvants organiques et, en particulier, dans l'alcool. Les réactions habituelles des fonctions alcool et cétone sont, jusqu'à présent, négatives.

En se plaçant dans des conditions expérimentales précises, la condensation de la cyclohexanone avec le formaldéhyde conduit à la *diméthylol-cyclohexanone* (F. 52-53° ; Eb₁₄ : 155-156°), dont l'étude chimique, et, en particulier, l'action des agents de polymérisation, est en cours.

M. H. GAULT signale ensuite les premiers résultats qu'il a obtenu dans la même série en collaboration avec M^{lle} DALTROFF.

M. V. POREMSKI en son nom et celui de M. C. SANNIK, communique sur le dosage de très faibles quantités de Ni, Zn, Pb et Hg par microélectrolyse et spectrographie.

Les auteurs ont tenté, pour des buts particuliers, d'obtenir un dépôt électrolytique quantitatif de certains éléments : Ni, Zn, Pb et Hg, puis de doser le métal ainsi séparé par spectrographie.

Les conditions habituelles du dépôt électrolytique quantitatif ne s'appliquent plus lorsque les quantités absolues du métal à isoler

tombent aux environs de quelques γ . Il a donc fallu reprendre systématiquement l'étude des conditions optima, pour chacun des éléments recherchés ; on constate ainsi que les densités du courant nécessaires pour obtenir le dépôt complet sont en général beaucoup plus élevées que d'habitude. Le plomb et le nickel, comme le zinc, sont déposés à la cathode.

Les dépôts étant complets, on utilise les électrodes qui les supportent pour faire jaillir devant un grand spectrographe de Féry, une étincelle condensée.

La mesure de la densité des raies est faite directement sur l'enregistrement microphotométrique des clichés, et le dosage s'obtient en comparant ces densités à celles de spectres obtenus avec une gamme de solutions étalons de concentration connue et croissante.

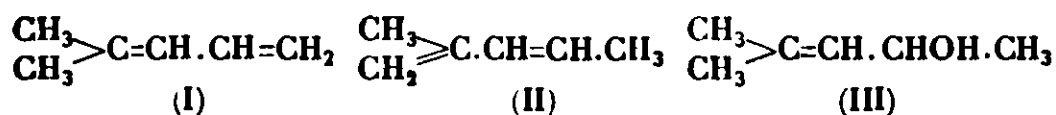
La précision n'est pas très grande. Elle est cependant satisfaisante pour le nickel et le zinc, pour des teneurs en métal, dans la prise d'essai, comprises entre 0,25 γ et 10,0 γ . Le plomb donne des résultats beaucoup moins satisfaisants ; enfin le mercure ne peut être dosé par ce procédé.

M. G. DUPONT fait, en son nom et celui de M^{lle} DARMON, l'exposé suivant :

Contribution à l'étude du méthyl-2-pentanediol-2.4 et de ses produits de déshydratation.

Les auteurs précisent d'abord les conditions dans lesquelles ce glycol peut être obtenu par hydrogénation catalytique de la diacétone-alcool.

Divers auteurs ont étudié les produits de déshydratation de ce glycol ; le terme ultime est un diène auquel Kyriakides attribue la formule I et Diels et Aider la formule II :

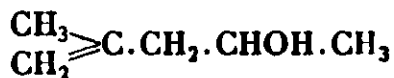


A côté de ce carbure on obtient un alcool éthylénique auquel Kyriakides attribue la formule III.

Les auteurs ont repris cette étude par le moyen combiné de la spectrographie et de l'hydrogénation sélective.

Le carbure a bien la formule II attribuée par Diels et Adler, mais est un mélange des deux isomères cis-trans que permet de prévoir la théorie.

Quant à l'alcool éthylénique, on doit lui attribuer non pas la formule III proposée par Kyriakides mais la formule IV :



Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. E. CHAUVENET, président.

En ouvrant la séance, M. E. CHAUVENET exprime l'émotion provoquée par la brusque disparition du professeur G. Urbain. Il rappelle la vie et l'œuvre du célèbre chimiste, et associe les noms des trois grands savants Grignard, Le Châtelier et Urbain, enlevés à la Science française durant ces trois dernières années.

1. *Sur une maladie des cidres doux, cidres dits framboisés,*
par G. WARCOLLIER et J. TAVERNIER.

Les recherches poursuivies en 1938 ont confirmé que le cocco-bacille isolé donne en milieu artificiel de l'acide formique. Dans les cidres malades, on rencontre un mélange d'acide acétique et d'acide formique, et une teneur élevée en éthanal. Le trouble laiteux n'est pas dû à une combinaison de l'éthanal et des tanins, mais semble être provoqué par une transformation des matières pectiques en une substance colloïdale spéciale qui ne se dépose pas. Cette substance diminue très sensiblement la viscosité des cidres qui sont alors faciles à filtrer à travers la pâte de cellulose. L'addition d'éthanal à des cidres normaux provoque l'apparition de l'odeur et du goût framboisés; cette aldéhyde interviendrait donc dans la production du framboisement.

2. *Réactions pour la recherche de l'acroléine dans les eaux-de-vie de cidre et de poiré anormales,*
par G. WARCOLLIER et J. TAVERNIER.

La présence accidentelle d'acroléine dans les eaux-de-vie de cidre et de poiré, et sa formation au dépens du glycérol ont fait l'objet de précédentes recherches (C. R., 194, 1394; 198, 1546; Cidrierie française, février 1935).

Pour caractériser et doser l'acroléine, les auteurs ont signalé les résultats obtenus avec la réaction à la codéine, la réaction de Voisenet, la réaction d'Arnold et Mentzel modifiée, la réaction de Schiff-Gayon modifiée, la réaction de Nessler.

Aujourd'hui, ils présentent une nouvelle réaction (réactif résorcine chlorhydrique avec sulfate de cuivre), qui donne toujours avec les eaux-de-vie renfermant de l'acroléine une coloration violet-pourpre caractéristique.

3. *Passivation du cobalt par rapport à sa réaction d'oxydation à haute température, par M^{me} G. CHAUVENET.*

De nouvelles observations font suite à la note du 8 août 1938 (*C. R.*, **207**, 360), qui exprimait que par suite d'un empoisonnement superficiel, du cobalt abandonné à l'air à la température ordinaire évoluait progressivement en devenant de moins en moins sensible à l'oxygène à température élevée.

Des échantillons fraîchement dénudés ont été conservés sous diverses conditions d'atmosphère. Le tableau suivant caractérise leurs oxydabilités respectives au moyen du paramètre $k = v e^{8520/T}$, constant quelle que soit la température absolue T et dans lequel v représente le nombre de grammes d'oxygène absorbés sous une surface de 1 cm² en 1 heure.

Echantillon	k
Conservé 2 mois en tube scellé dans le vide	30,41
Exposé un jour à l'air libre	19,28
Exposé 2 mois à l'air libre	8,51
Exposé un an à l'air libre	6,31
Laissé 2 mois en tube cacheté en présence d'air	13,4
Laissé un jour à l'air libre, mais après sulfuration superficielle par H ₂ S	19
Laissé 4 mois en tube cacheté et en présence d'air, après sulfuration	7,59

Il est donc démontré que l'empoisonnement est bien d'origine atmosphérique mais il ne semble pas dû à une pellicule de sulfure récente ou vieillie. D'autres échantillons sont en cours de vieillissement dans des conditions de milieu plus variées.

4. *Vitesse d'absorption de l'ammoniac par le chlorure d'argent, par René DAVID.*

La fixation du gaz ammoniac sur le chlorure d'argent fondu et coulé en plaques planes est un phénomène très lent et difficile à étudier avec précision à une température autre que 0°, pour laquelle la loi parabolique propre aux systèmes $A_{\text{sol}} + B_{\text{gaz}} = C_{\text{sol}}$ est effectivement suivie ($Q_{\text{cg.}} = 26 \text{ sdm}^2 \sqrt{t \text{ heures}}$).

Le chlorure d'argent pulvérisé après coulée ne réagit guère beaucoup plus vite. Par contre, le chlorure d'argent « actif », c'est-à-dire obtenu sous une forme poreuse, après précipitation et dessiccation, se prête à des mesures cohérentes, bien que non susceptibles d'une interprétation théorique simple, entre 0 et 70° environ. Le coefficient de température est négatif; l'influence photochimique est nulle; le vieillissement, sensible dès la température ordinaire, est rapide si l'on maintient l'échantillon à 100° durant quelques heures.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 17 DÉCEMBRE 1938.

*Présidence de M. KIRRMANN, Président.**Sur les cristaux mixtes à $9H_2O$ des nitrates de nickel, de cobalt, de zinc et de magnésium.*

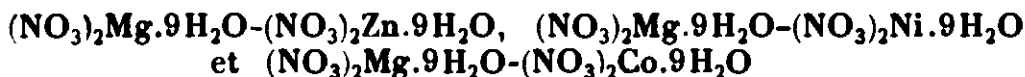
M. Marcel LEHNÉ communique ce qui suit :

Les nitrates des métaux de la série magnésienne qui cristallisent à la température ordinaire, généralement sous la forme d'hexahydrates, donnent aussi des hydrates à $9H_2O$ qui ne sont stables qu'à des températures inférieures à 0° . Leurs domaines s'étendent jusqu'aux températures d'eutexie qui sont toutes inférieures à -26° sauf celle du nitrate de cadmium ($-16^\circ,5$).

La méthode de recherche de cristaux mixtes entre deux sels, par détermination des lignes d'eutexie s'applique encore sans trop de difficultés, jusqu'à vers -35° .

Le travail montre que deux quelconques des trois nitrates $(NO_3)_2Ni.9H_2O$ (E. $-28^\circ,2$), $(NO_3)_2Co.9H_2O$ (E. -32°), $(NO_3)_2Zn.9H_2O$ (E. $-32^\circ,8$) donnent une seule série de cristaux mixtes.

Pour les couples :



il y a deux séries de cristaux mixtes. Les deux branches du diagramme se coupent dans le premier cas en un point d'eutexie ternaire ($-32^\circ,9$), dans le second en un point de transition ternaire ($-31^\circ,5$). Dans le dernier cas il a été délicat de reconnaître les deux courbes car elles se coupent sous un petit angle. L'examen simultané des diagrammes montre que pour le nitrate de magnésium à $9H_2O$ il y a lieu de considérer outre la forme stable (Eut. à $-32^\circ,4$) une seconde forme instable (Eut. labile voisin de -33°) qui appartiendrait à la même série que les hydrates stables à $9H_2O$ des nitrates de nickel, de cobalt et de zinc.

Variation de la composition de l'eutectique glace + nitrate de potassium par addition d'électrolytes.

M. H. MULLER communique ce qui suit :

L'addition d'un sel soluble à l'eutectique glace + NO_3K entraîne un abaissement de la température d'eutexie et une variation de la concentration du nitrate de potassium.

L'urée et les électrolytes : NO_3Na , ClK , BrK , IK , HOK , SO_4K_2 , SeO_4K_2 , CrO_4K_2 , CO_3K_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$ produisent sensiblement le même abaissement moléculaire à l'origine de la température d'eutexie, en accord avec la règle établie antérieurement (*Ann. de Chimie* (11), 1937, 8, p. 143).

Nous avons reconnu que, par contre, les électrolytes cités abaissent très différemment la solubilité du nitrate de potassium. Toutefois les sels analogues : ClK , BrK , IK , produisent pratiquement le même abaissement et les sels isomorphes : SO_4K_2 , SeO_4K_2 , CrO_4K_2 ont sensiblement la même action pour les très faibles concentrations. Quant à l'urée elle est pratiquement sans action sur la solubilité du nitrate de potassium à l'eutectique.

Etudes sur l'effet Raman : la fréquence caractéristique de la liaison éthylénique.

Pour préciser les règles indiquées par Bourguel et ses élèves, M. KIRRMANN passe en revue les valeurs de la fréquence caractéristique dans les dérivés mono- et bisubstitués de l'éthylène. Aux données anciennes, il ajoute des déterminations faites sur les corps suivants ; isobutylène, bromo-1 et bromo-2 propylènes, dichloro-1.3 et dichloro-2.3-propylènes, dibromo-1.3 propylène, chlorobromo-1.1 éthylène, éthoxyéthylène et éthoxy-2 propylène.

Voici les constatations qui en résultent :

1° La variation de fréquence produite par un substituant R dans $\text{CH}_2=\text{CH-R}$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH-R}$ (*trans*) et $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH-R}$ (*trans*) est la même à 5 cm^{-1} près dans 30 exemples sur 32 (sauf stilbène et acide acrylique) ;

2° On essaye de calculer, dans $\text{R-CH=CHR}'$, la variation de fréquence par la somme algébrique des valeurs obtenues dans la série monosubstituée. Pour les dérivés dont on ne connaît qu'un isomère et pour la forme considérée comme *trans* lorsqu'on en connaît deux, on trouve la valeur expérimentale à ± 5 près dans 19 exemples sur 25. Quatre fois l'erreur est de 6 ou de 7. L'additivité se trouve franchement en défaut dans 2 cas seulement (dichloroéthylène et acide fumarique) ;

3° Les dérivés *cis* subissent, par rapport aux *trans*, une correction de -16 à ± 5 près dans 9 exemples sur 13. Au contraire, la correction est dans le sens opposé dans 3 cas (éthylènes dichloré et dibromé, acide maléique) ;

4° Dans les dérivés dissymétriques, $\text{CH}_2=\text{CRR}'$, les règles d'additivité sont totalement en défaut. Les 11 exemples forment 2 groupes : dans tous les hydrocarbures une forte dépression, dans les halogénures, au contraire, généralement une exaltation ;

5° L'éthoxyéthylène présente un doublet tout à fait inattendu (1610, 1634).

Etudes sur l'effet Raman : La fréquence caractéristique de la double liaison des imines, par A. KIRRMANN et P. LAURENT.

Considérant les fréquences caractéristiques de la liaison éthylénique $C=C$ et de la double liaison $C=O$, les auteurs prévoient que la liaison $C=N$ devrait avoir une fréquence intermédiaire pour des composés de constitution comparable.

Les seules liaisons $C=N$ dont l'étude des fréquences Raman ait été faite sont celles des imidoéthers (Koblausch). Elles sont égales à celles des composés éthyléniques correspondants par exemple le 2-éthoxypropylène (Kirmann, voir la communication ci-dessus). Ce résultat surprenant et inattendu encourageait à l'étude de la fréquence de la double liaison $C=N$ dans des composés ne renfermant pas d'oxygène. Sept imines substituées (les vraies n'étant pas stables) ont été préparées par action d'une aldéhyde sur une amine : cinq de série grasse, une allylique et une benzénique. L'étude des spectres Raman montre que les fréquences propres sont comprises entre 1673 et 1668 pour les six premières imines. On trouve 1654 pour le composé benzénique. La fréquence des éthyléniques correspondants est 1675 en série grasse et 1659 en série aromatique (formes *trans*).

Pour la série des imines substituées, on retrouve ainsi le résultat inattendu que la fréquence caractéristique de la liaison imine $C=N$ est très peu différente de celle de la liaison éthylénique $C=C$.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 22 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. COURTOT, Président.

M. BOURION, professeur honoraire à la Faculté des Sciences, qui fut pendant de nombreuses années le collaborateur de Georges Urbain retraça d'une façon personnelle l'œuvre de l'ancien président de la Société chimique de France. Cet exposé fut empreint d'une profonde émotion, les souvenirs affluant à l'esprit et au cœur du conférencier.

Démonstration de la constitution de la 3.6-dibromophénanthrène-quinone et préparation de la dibromo-3.6-fluorénone, par MM. Ch. COURTOT et J. KRONSTEIN.

I. — La dibromophénanthrènequinone F. 286-287°, préparée au départ de la phénanthrènequinone selon la technique de Schmidt et Eitel ou à partir de la 3-bromophénanthrènequinone, a été transformée en acide dibromodiphénique. Celui-ci a conduit à une

monoamide de laquelle on a passé à une amide éther-sel éthylique d'une part et à une amide éther-sel méthylique d'autre part. La fonction amide dans les deux corps a été saponifiée par la méthode de Bouvault. Puis la fonction acide libre ainsi régénérée a été éthérifiée dans le premier cas par ICH_3 , pour obtenir l'éther monométhylique monoéthylique, et dans le second cas par IC_2H_5 pour engendrer l'éther monoéthylique monométhylique. Ces deux dérivés se sont montrés identiques. Les atomes de brome occupent donc une position symétrique dans la molécule de dibromophé-nanthrèquinone à laquelle on attribue par conséquent la constitution 3.6.

En confirmation de ces résultats, la décarboxylation de l'acide dibromodiphénique donne le 3.3'-dibromodiphényle.

II. — L'anhydride de l'acide dibromodiphénique obtenu ci-dessus permet de passer à la 3.6-dibromofluorénone F. 321° , avec un bon rendement.

De nombreux dérivés permettent de caractériser les produits formés dans les différentes phases de transformation.

Un mémoire détaillé paraîtra prochainement au *Bulletin*.

*Préparation de MnO_2 par oxydation par les persulfates.
Propriétés adsorbantes et constitution du bioxyde.*

par MM. A. TRAVERS et A. BARBIN.

On sait les difficultés de préparer du bioxyde de manganèse pur : on observe toujours une déficience en oxygène actif, déficience attribuée, par certains auteurs, à la formation de manganites manganoux, par d'autres à l'adsorption de MnO ou $\text{Mn}(\text{OH})_2$ par MnO_2 . On a signalé en outre que le bioxyde, traité par des solutions salines neutres, libérait de l'acidité.

Nous avons préparé du bioxyde de manganèse par oxydation de SO_4Mn par $\text{S}_2\text{O}_8\text{Au}_2$ en milieu sulfurique et l'avons lavé par électro-osmose. Nous avons constaté que, malgré ce lavage, il retient des ions SO_4^{--} . En outre, traité par des solutions neutres de sels d'acide et de base forts, il libère non seulement des ions H^+ , mais aussi des ions Mn^{++} , et fixe le cation du sel. L'influence de l'anion du sel sur la libération de H^+ et de Mn^{++} est nulle alors que celle du cation est très nette ; on retrouve la série d'Hofmeister, les sels de métaux à poids atomique élevé ayant un effet plus marqué.



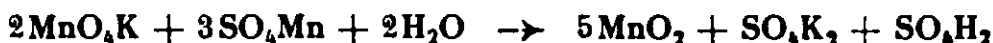
En particulier, dans le cas des sels de baryum, la somme des équivalents H^+ et Mn^{++} libérés correspond exactement à la quantité d'équivalents Ba^{++} fixée, elle-même égale à la quantité d'équivalents SO_4^{--} du bioxyde, ce qui met en évidence la réaction totale :



alors que dans le cas des autres cations, on a un équilibre.

La constitution de la micelle de bioxyde apparaît donc nettement et peut être représentée $[n\text{MnO}_2, \text{SO}_4](\text{H}_2, \text{Mn})$.

C'est à ce manganèse manganoux, sous forme de sulfate, et non d'oxyde ou de manganite, que l'on doit attribuer la déficience en oxygène. En effet, dans un échantillon de bioxyde traité par Cl_2Ba , l'oxygène actif correspond exactement à la formule MnO_2 , et il n'y a plus d'action sur MnO_4K , action due, dans le cas du bioxyde impur, à la réaction bien connue de Volhard :



Le rôle permutitique de la micelle $[n\text{MnO}_2, \text{SO}_4]$ est mis en évidence par l'action des cations et l'influence de la série d'Hofmeister elle l'est encore par les expériences suivantes : on a vu que, par traitement du bioxyde par Cl_2Ba , on obtient $[n\text{MnO}_2, \text{SO}_4]\text{Ba}$; on peut redéplacer les ions Ba^{++} ainsi fixés par lavages répétés avec une solution assez concentrées (N/4) de ClK , ce qui donne $[n\text{MnO}_2, \text{SO}_4]\text{K}_2$. De même la micelle $[n\text{MuO}_4, \text{SO}_4](\text{H}_2, \text{Mn})$ lavée plusieurs fois par un acide en solution normale, perd tout son manganèse permutable et devient $[n\text{MnO}_2, \text{SO}_4]\text{H}_2$, mais il est impossible de séparer SO_4 de MnO_2 .

Les propriétés chimiques de MnO_2 manifestent nettement l'existence d'un oxygène labile (par exemple SO_4H_2 concentré, donne, très lentement à froid, rapidement à chaud, du sulfate manganique et de l'oxygène); ceci nous conduit à penser que la molécule est dissymétrique, donc polaire; de là probablement la fixation si énergétique de SO_4H_2 par MnO_2 .

Courbes caractéristiques $E_H = f(p_H)$ de l'ozone.

M. Xavier THIESSE communique ce qui suit :

Les courbes caractéristiques (1) $E_H = f(p_H)$ de l'ozone ont été déterminées à 0°C et à 18°C et comparées à celles de ClOH .

A 18°C et pour des p_H inférieurs à 8 la caractéristique de O_3 est en dessus de celle de ClOH . A 0°C par contre et dans tout le domaine de p_H , la caractéristique de O_3 surplombe celle de ClOH . Cela est dû à l'accroissement considérable de solubilité de l'ozone dans l'eau quand la température passe de 18°C à 0°C (de 4 à 20 mg./litre).

Vers $p_H = 11.5$, on remarque une brusque descente d'environ 250 mV dans la caractéristique de O_3 qui traduit vraisemblablement la formation d'ozonate $\text{K}_2\text{O}_4(\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O})$ signalé dans la littérature.

Technique du dosage du cholestérol par oxydation chromique.
par F. KAYSER et C. MATHIEU.

Le cholestérol des tissus est isolé à l'état de combinaison avec le digitonoside et recueilli sur filtre poreux en verre d'Iéna. Le

(1) Xavier THIESSE. Thèse de Doctorat ès Sciences physiques. Nancy (1937).

filtre même est plongé dans un excès connu de mélange sulfochromique additionné de nitrate d'argent. Dans des conditions qui ont été déterminées, l'oxydation est complète suivant la réaction : $C_{27}H_{46}O, C_{58}H_{92}O_{29} + 205 O = 83 CO_2 + 69 H_2O$. La technique a été appliquée au dosage de fraction de milligramme de cholestérol.

Observations micrographiques relatives aux cristallisations.
par M. J. SEIGLE.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

Présidence de M. VIÈLES, Vice-Président.

Sont élus membres du bureau pour 1939 :

<i>Président :</i>	M. CANALS.
<i>Vice-Présidents :</i>	MM. VIÈLES et FOURCADE.
<i>Secrétaire :</i>	M. CALAS.

Sur l'obtention de quelques iodates et de l'anhydride iodique,
par Suzanne GAY et Raymond LAUTIE,

Dans un électrolyseur spécial, nous électrolysons une solution aqueuse ou alcoolique d'iodure de baryum, ou de baryte en présence d'iode. Il précipite de l'iodate de baryum. Ce composé est traité, suivant la méthode de Guichard, par l'acide sulfurique. Après filtration, la liqueur contient de l'acide iodique. Par addition d'acide nitrique à l'ébullition, on sépare l'anhydride iodique peu soluble.

Avec le même montage électrique, à partir de l'iodure de cæsium, ou de carbonate de cæsium et d'iode, ou d'hydroxyde de cæsium et d'iode, nous isolons l'iodate de cæsium, assez peu soluble.

Un mémoire détaillé paraîtra dans ce bulletin, sur les conditions à remplir pour obtenir un bon rendement électrochimique.

Sur une attaque du verre par points,
par MM. DOLIQUE et CASTEL.

Trois flacons de verre, contenant depuis près de quarante ans, une solution d'acide perchlorique, ainsi qu'un flacon d'acide fluosilicique, présentent, en de nombreux points, les traces d'une atta-

que attribuée par les auteurs à l'acide fluorhydrique contenu dans lesdites solutions

Ces attaques localisées sont observables sur les parois mouillées aussi bien que sur les parois au-dessus du liquide. Elles ont atteint parfois l'extérieur du flacon et laissé dans un cas un bouchon tronconique, opaque et blanc, paraissant enfoncé de dedans en dehors.

L'analyse de l'un de ces bouchons d'attaque et celle du verre qui lui a donné naissance se présente ainsi :

	Perte au moufle	O ₂ Si	OPb	O ₂ (Al.Fe) ₂	OMn	OCa	O ₂ Na
Verre.....	0,66	67,80	0,70	8,12	2,15	12,75	7,91
Produit d'attaque..	5	90	0,17	1,64	0	1,88	0,16
Variation 0/0.....		+ 33	- 76	- 80	- 100	- 85	- 98

Par ces bouchons d'attaque, poreux, l'agent corrosif a filtré vers l'extérieur en drainant les cations d'autant plus totalement que les fluorures correspondants sont solubles dans l'eau et en laissant sur place de la silice.

L'hypothèse d'une attaque en des points correspondant à une condensation de gouttelettes aqueuses satisfaisante pour les zones hors du liquide, ne permet pas d'expliquer l'attaque sur les parois encore actuellement mouillées.

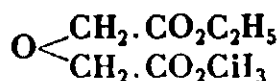
L'hypothèse d'un défaut d'homogénéité, comme dans le cas des métaux et celle d'un défaut de planéité sont envisagées.

Sur l'obtention de certains esters diglycoliques,
par MM. † M. GODCHOT, P. VIÈLES et MOHAMMED AMIR.

1° En l'absence de catalyseurs, l'estérification directe de l'acide diglycolique $O(-CH_2-CO_2H)_2$, en présence d'un fort excès d'alcool, se ralentit considérablement lorsque 65 0/0 environ de l'acidité initiale a disparu (à 74°,5). Par contre, en présence de sulfate de cuivre anhydre comme catalyseur, l'estérification des deux acidités se fait totalement. L'emploi de ce catalyseur a permis d'obtenir facilement, outre certains esters neutres déjà connus, le *diglycolate neutre de cyclohexyle* [Eb_{20} : 210-215°, $n_D^{20} = 1,7304$, $d_4^{20} = 1,100$; R. M. = 75,9 (calculée 76,6)]. Pour éviter la déshydratation du cyclohexanol, cette estérification a dû être effectuée en milieu benzénique.

2° En traitant l'anhydride diglycolique (préparé par action de l'anhydride acétique sur l'acide), par des quantités équimoléculaires d'alcools, on obtient les monoesters, par exemple le *diglycolate monoéthylique*, cristallisé, F. 40°,5.

3° Le diglycolate monométhylrique, estérifié par l'éthanol, en présence de sulfate de cuivre anhydre a conduit au *diglycolate mixte d'éthyle et de méthyle*



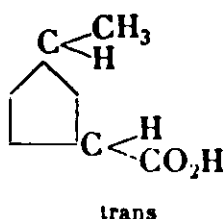
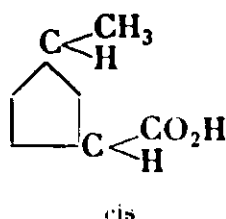
(Eb_{20} : 136-138°, $n_D^{20} = 1,42665$, $d_{20} = 1,124$; R. M. 39,1; calculée : 39,5).

**Sur les acides 1-méthylcyclopentanecarboniques-3 et les
1-méthylcyclopentylcarbinols-3 actifs,**

par MM. M. MOUSSERON, R. GRANGER et H. BOURREL.

Dans une précédente communication, nous avons précisé le mécanisme de regression de cycle, intervenant dans l'action de la potasse en milieu alcoolique ou du méthylate de sodium sur la 1-méthyl-4-chlorocyclohexanone-3 active, réaction qui permet à Favorsky et Bajorvsky d'obtenir l'acide et les esters méthylcyclopentanecarboniques-1.3.

Préparé par cette voie, l'acide nous avait paru répondre à un seul isomère $[\alpha]_{546} = -23^{\circ},5$ (*Bull. Soc. Chim.*, (5), 1937, 4, 1198); mais depuis, réalisant le fractionnement à l'aide de puissantes colonnes rectilicatrices et opérant sur une masse très importante d'ester méthylque, nous avons constaté la coexistence des deux acides *cis* et *trans*, prévus par la théorie :



La réduction de chacun de ces esters en solution alcoolique par le sodium, selon la méthode de Bouveault et Blanc, fournit les deux 1-méthylcyclopentylcarbinols-3 isomères actifs. Ceux-ci peuvent encore résulter de la cristallisation de leurs phtalates dans un milieu alcoolique, l'ester phtalique le moins soluble : $[\alpha]_{546} = -24^{\circ},60$; $p = 0,500$; $l = 2$; $V = 12$ (éthanol), conduisant après saponification à l'alcool le plus actif.

	Eb.	d_{25}	n_{25}^D	$[\alpha]_{579}$	$[\alpha]_{546}$
Acide 1-méthylcyclopentanecarbonique-3 A	116° (15 mm.)	1,011	1,4486	— 41°42	— 47°04
Acide 1-méthylcyclopentanecarbonique-3 B	117°5 (15)	1,010	1,4499	— 13°96	— 15°94
1-Méthylcyclopentanecarbonate-3 de méthyle A	168° (760)	0,951	1,4346	— 30°43	— 44°77
1-Méthylcyclopentanecarbonate-3 de méthyle B	169° (760)	0,955	1,4343	— 5°96	— 6°80
1-Méthylcyclopentylcarbinol-3 A	85° (24)	0,909	1,4526	— 34°71	— 39°27
1-Méthylcyclopentylcarbinol-3 B	86° (24)	0,907	1,4457	— 3°37	— 3°79

En raison des faibles quantités des isomères purs obtenus, il n'a pas été possible de déterminer la configuration spatiale de ces divers corps.

Les aldéhydes actives correspondantes ne purent être préparées, l'oxydation chromique de ces alcools s'accompagnant d'une racémisation complète.

*Sur les acides 1-méthylcyclohexanecarboniques-3 et les
1-méthylcyclohexylcarbinols-3 actifs,*

par MM. M. MOUSSERON, R. GRANGER et H. BOURREL.

Le mélange des acides actifs, déjà décrit par Zelinsky, puis par Gutt, a été préparé par carbonatation des magnésiens des 1-méthyl-3-chlorocyclohexanes résultant eux-mêmes de l'action, soit de ClH , soit de PCl_5 sur le 1-méthylcyclohexanol-3 trans actif (*C. R. Ac. Sc.*, 1938, **206**, 1486); ClH conduit surtout à la formation du dérivé cis, Cl_5P à l'isomère trans.

Les esters méthyliques des acides ainsi préparés, soumis à un fractionnement très poussé régénèrent, après saponification, les deux acides 1-méthylcyclohexanecarboniques-3 actifs cis et trans, dont la structure spatiale répond vraisemblablement à celle des dérivés chlorés correspondants. Ainsi l'isomère A : $[\alpha]_{546} = -1^{\circ},84$ proviendrait du 1-méthyl-3-chlorocyclohexane $[\alpha]_{579} = -0^{\circ},77$, l'isomère B : $[\alpha]_{546} = +1^{\circ},80$ dériverait du composé chloré $[\alpha]_{579} = -0^{\circ},45$.

Les 1-méthylcyclohexylcarbinols-3 actifs isomères, résultant de l'hydrogénation de ces esters, ont des constantes optiques assez voisines entre elles, mais nettement différentes de celles indiquées par Zelinsky : $[\alpha]_D = -2^{\circ}$, puis par Zelinsky et Goutta : $\alpha_D = -40^{\circ},24$ ($l = 1 \text{ dm}$).

	Eb.	d_{25}^4	n_{25}^D	$[\alpha]_{579}$	$[\alpha]_{546}$
Acide 1-méthylcyclohexanecarbonique-3A	134° (13 mm.)	0,999	1,4512	- 1°02	- 1°84
Acide 1-méthylcyclohexanecarbonique-3B	132° (15)	0,998	1,4505	+ 1°54	+ 1°80
2-Méthylcyclohexanecarbonate-3 de méthyle A.....	191° (760)	0,956	1,4412	- 5°29	- 6°00
1-Méthylcyclohexanecarbonate-3 de méthyle B.....	193° (760)	0,956	1,4403	+ 2°21	+ 2°48
1-Méthylcyclohexylcarbinol-3A...	95° (25)	0,914	1,4557	- 5°45	- 6°15
1-Méthylcyclohexylcarbinol-3B...	96° (25)	0,912	1,4530	- 4°43	- 5°00

*Teneur du sérum sanguin en acides diamminés et en
polypeptides d'acides diamminés,*

par MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE.

Nous avons antérieurement précisé quelle était l'action de la permutite (SiO_2 , O_3Al_2 , $\text{ONa}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) sur un certain nombre d'acides aminés en solution purement aqueuse (P. Cristol et J. Fourcade, *Bull. Soc. Chim.*, section de Montpellier, 1938, **9**, VII).

Nos recherches sur les polypeptides sériques nous ont amené à étudier, plus généralement, le pouvoir absorbant de la permutite pour les divers composés azotés non protéidiques du sang, d'une part en solution aqueuse, d'autre part en solution trichloracétique obtenue dans les conditions de la désalbumination de Moog. Nos résultats ont été les suivants :

Composés	0/0 de composé fixé par la permutite	
	en solution aqueuse	en solution trichloroacétique
Urée.....	1 à 5	1,5
Acide urique.....	8 à 14,5	5
Créatinine.....	5,5 à 9	4
Créatine.....	9 à 10	4
Ornithine.....	95 à 94	76
Lysine.....	93 à 96	51,5
Arginine.....	97 à 99	63
Histidine.....	94 à 96,5	58
Autres amino-acides.....	1 à 15,5	0,5 à 10
Et et tripeptides (1).....	3 à 12	0,5 à 10

(1) Exempts d'ornithine, de lysine, d'arginine et d'histidine.

D'après ces résultats, on peut admettre que pratiquement :

a) Seuls les acides diamminés — à l'exception toutefois de la cystine — sont fixés par la permutite ;

b) La fixation des acides diamminés est totale dans le cas des solutions aqueuses et réduite à environ 60 pour 100 dans le cas des solutions trichloroacétiques.

Nous avons mis à profit cette fixation élective des acides diamminés et — comme nous l'avons constaté dans des expériences complémentaires — des polypeptides correspondants pour apprécier la teneur du sérum sanguin en ces composés. A cet effet, nous avons dosé avant et après permutation l'azote total d'un certain nombre de filtrats de Moog provenant de sang normaux ou pathologiques. Voici les résultats obtenus :

Diagnostic	Azotémie en g. urée 0/00	N total trichloroacétique en mg. 0/00		Différence
		avant permutation	après permutation	
Sujet normal.....	0,24	168	131	37
Sujet normal.....	0,30	226	190	36
Hypertension.....	0,43	422	376	46
Anurie.....	2,60	1508	1448	60
Cancer de l'estomac.....	2,95	1816	1686	130
Néphrite chronique.....	3,88	2016	1840	176
Hépatonéphrite.....	4,20	2252	2084	168
Néphrite chronique.....	5,10	2488	2246	242

On voit que la permutite retient seulement 30 à 50 mg. d'azote dans le cas des sérums normaux et que la fixation est beaucoup plus importante pour les sérums pathologiques. D'après ces premiers résultats, il semble que les composés diamminés, libres ou à l'état de polypeptides, apparaissent surtout dans le sérum dans les états s'accompagnant d'une intense protéidolyse (Jeanbrau et Cristol) tels que les néphrites chroniques urémigènes et les hépatonéphrites ; il est intéressant de remarquer que ces résultats s'accordent avec l'hypothèse de Kossel sur la constitution des protéides, hypothèse suivant laquelle le noyau des molécules protéidiques serait essentiellement constitué par des bases hexoniques, notamment par l'arginine.

Sur l'élimination cutanée de l'arsenic,
par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BENEZECH.

A la demande d'un service clinique, nous avons recherché l'arsenic dans des fragments de peau provenant d'un malade atteint d'érythrodermie exfoliante.

Ce malade venait d'être hospitalisé, peu de jours après l'apparition de lésions cutanées dont l'origine était attribuée à une intoxication accidentelle. Lors de son entrée dans le service, ses téguments étaient presque entièrement recouverts de placards érythématosquameux ayant leur maximum sur le pubis, les aines et la face interne des cuisses; ces placards suintaient par places et s'accompagnaient d'un prurit intense; le malade présentait en outre de l'œdème des membres inférieurs, de l'oligurie et une diarrhée persistante.

La recherche de l'arsenic, pratiquée sur un gramme de squames suivant la méthode de Gautier nous a conduit à un anneau très important du métalloïde, évalué à 0,15 mg.

Dans un cas tel que celui-ci, la desquamation paraît être une véritable réaction de défense de l'organisme, aboutissant à un rejet massif de toxique. Il est d'ailleurs intéressant de noter que le malade présentait un certain degré d'insuffisance hépatique; sa réaction cutanée prend ainsi le caractère d'un processus vicariant: le foie n'ayant pu retenir suffisamment le poison pour permettre son élimination progressive par les émonctoires habituels, la desquamation est rapidement intervenue. D'une façon plus générale, on sait que de telles manifestations se rencontrent encore dans les intoxications auriques, bismuthiques et mercurielles.

La haute teneur en arsenic des squames examinées distingue nettement l'élimination de toxique correspondante de celle qui se produit par les poils; dans le premier cas, l'élimination est massive, mais de durée restreinte, la desquamation s'atténuant en peu de jours et cessant après quelques semaines en l'absence de nouveau contagé; dans le cas des poils, le rejet de l'arsenic est le plus souvent moins accusé, mais il peut persister, comme l'a montré Fonze-Diacon (*Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 1104), pendant plus de sept mois. Notons qu'à l'état normal la peau ne contient que des traces d'arsenic (A. Gautier), ce que nous avons eu plusieurs fois l'occasion de vérifier sur des squames provenant d'érythrodermies exfoliantes non arsenicales.

Sur l'existence dans le sang d'une eau « non solvante ».
Etude expérimentale. — Note préliminaire.

par MM. P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BENEZECH.

Les travaux de Soerensen (*C. R. Lab. Carlsberg*, 1917) et d'Adair et Robinson (*Proc. Physiol. Society*, Mai 1931) ont montré l'existence dans l'ovalbumine et l'hémoglobine d'une eau de constitution égale à 0,228 g. par g. d'ovalbumine et à 0,21 g. par g. d'hémoglo-

bine. Nul ne doute de l'importance de cette constatation si l'on pouvait l'étendre aux protéides sanguins des globules et du plasma.

Malgré certains travaux antérieurs contradictoires nous avons essayé de mettre en évidence une telle eau « non solvante » dans le sang.

Nos expériences sont guidées par le postulat suivant : quelle que soit la concentration d'une substance (inerte du point de vue métabolique) dans le plasma, l'équilibre final entre sa concentration dans l'eau des globules et sa concentration dans l'eau du plasma doit être dans tous les cas sensiblement identique.

Or si l'on fait varier la concentration du chlore (sous forme de chlorure de sodium) dans le plasma (ou ce qui en tient lieu) on observe, en rapportant la concentration du ClNa aux globules et au plasma, un rapport globulo-plasmatisque d'autant plus bas que la concentration du ClNa dans le plasma est plus élevée.

Si l'on considère la concentration du ClNa dans l'eau des globules et dans l'eau du plasma, la courbe des rapports en fonction de la concentration du ClNa plasmatique a une pente moins accusée mais toujours positive. Au contraire, si l'on calcule, d'après les données de Soerensen et d'Adair et Robinson, l'eau « liée aux protéides » donc « non solvante » on peut en déduire « l'eau libre » et par suite la concentration du ClNa dans une telle eau des globules et du plasma. Ces calculs montrent qu'aux erreurs de dosage près, le rapport globulo-plasmatisque de ClNa est constant quelle que soit la concentration en ClNa dans le plasma. C'est ainsi qu'en remplaçant le plasma par une solution de ClNa à 20 0/0 la valeur du rapport
$$\frac{\text{ClNa } 0/00 \text{ H}_2\text{O libre des globules}}{\text{ClNa } 0/00 \text{ H}_2\text{O libre du plasma}}$$
 est égale à celle du

même rapport dans le sang initial. Nous pensons qu'une telle étude expérimentale permet de confirmer dans le sang lui-même l'existence d'une eau « liée aux protéides » et « non solvante » identique à celle mise en évidence par les expériences de Soerensen et d'Adair et Robinson.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1939.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Méthode de dosage spécifique de la valine et de la leucine dans un mélange d'acides aminés quelconques.

M. FROMAGEOT, au nom de M. HEITZ et au sien, décrit une méthode permettant le dosage spécifique de la valine et de la leucine

en présence d'acides aminés quelconques. Le principe de la méthode consiste à traiter tout d'abord le mélange d'acides aminés par l'acide nitreux, de façon à obtenir les α -hydroxy-acides correspondants, puis à oxyder dans des conditions convenables ces acides-alcools. Seules, la valine et la leucine donnent alors de l'acétone, que l'on dose par la réaction colorimétrique de Frommer en utilisant le spectrophotomètre de Pulfrich. L'expérience montre que pour des quantités de valine ou de leucine, comprises entre 2 et 14 mg., le rendement en acétone est absolument constant. Une oxydation en flacons hermétiquement bouchés pendant 4 heures au bain-marie par l'acide chromique en présence d'acide acétique, donne 65 0/0 de l'acétone théorique dans le cas de la valine, et 58 0/0 dans le cas de la leucine. Il est ainsi possible de doser la valine ou la leucine en présence de tous les autres acides aminés, à la condition que l'on soit sûr qu'il n'y ait pas de leucine si l'on veut doser la valine ou qu'il n'y ait pas de valine si l'on veut doser la leucine. Dans le cas général où l'on a à la fois de la valine et de la leucine à doser, l'on fait subir au mélange des acides alcools obtenus par désamination, une oxydation dans des conditions nettement différentes : entraînement de l'acétone au fur et à mesure de sa formation par distillation. L'on obtient alors et d'une façon tout à fait constante, un rendement de 72 0/0 d'acétone dans le cas de la valine et de 21 0/0 dans le cas de la leucine. En effectuant alors deux oxydations dans des conditions différentes, l'on obtient deux équations à deux inconnues qui permettent de déterminer sans difficulté la teneur de chacun des deux acides aminés étudiés, avec une approximation de 5 à 8 0/0.

*Oxydation lente homogène des mélanges d'hydrogène
et d'oxyde de carbone.*

M. PRETTE expose ce qui suit :

L'étude cinétique en récipient clos isotherme de la réaction entre l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'oxygène a été entreprise vers 550° sous des pressions inférieures ou égales à un atmosphère. Elle consiste essentiellement en l'enregistrement de diagrammes pression-temps. En l'absence d'hydrogène, aucune transformation n'est décelable. La présence de quantités même très faibles de ce gaz provoque par contre une transformation importante et assez rapide qui présente tous les caractères d'une réaction en chaînes. Cette oxydation ne concerne pas uniquement l'hydrogène, mais au moins une partie de l'oxyde de carbone présent. Seuls doivent être retenues pour une première interprétation des résultats, les mesures de vitesses initiales obtenues dans chaque expérience, les vitesses ultérieures étant fonction des concentrations des produits d'oxydation.

Pour chaque mélange de teneurs données en oxygène et oxyde de carbone, la vitesse initiale varie de manière curieuse avec la pression d'hydrogène ajouté aux deux autres réactifs. Cette vitesse croît d'abord avec la pression d'hydrogène, mais passe par un

maximum, décroît ensuite, atteint un minimum pour augmenter à nouveau ensuite.

Les mélanges oxhydriques correspondants présentent des variations de vitesse assez analogues en fonction de la pression. Ce fait est expliqué par l'existence de deux mécanismes de combustion homogène de ce système. Il est logique d'admettre qu'il en est de même pour les mélanges ternaires examinés ici. Selon sa propre pression, l'hydrogène, sensibilisateur indispensable de l'oxydation, impose à ces mélanges l'un de ses deux mécanismes en chaînes de combustion homogène.

Action des gaz sulfureux sur le calcium,
par M. REMY-GENNETÉ.

D'après Moissan (*C. R.*, 1898, **127**, 584), le calcium décompose le gaz sulfureux avec incandescence vers le rouge sombre : la réaction serait complexe et il y aurait formation d'une petite quantité de sulfure.

L'auteur reprend la question en s'inspirant de ses recherches antérieures sur les métaux alcalino-terreux et le magnésium : Pour étudier une propriété physique ou chimique de ces métaux, rendus plus ou moins inactifs et impurs par contact avec l'atmosphère, il faut au préalable les « rajeunir » par distillation dans le vide ; le métal est ensuite par exemple exposé *in situ* à l'action du gaz étudié et son activité est considérablement accrue (P. Remy-Genneté, *Ann. Chim.*, 1933, **19**, 393-423 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 1674).

Etudiant donc l'action du gaz sulfureux parfaitement sec sur le calcium redistillé et exempt de tout contact avec l'atmosphère, l'auteur a trouvé les résultats suivants :

1° Dès la température ordinaire, il y a une première absorption avec dégagement de chaleur ; puis, comme dans toutes les réactions de surface, l'absorption se ralentit rapidement ;

2° Si l'on chauffe, la réaction devient très vive et se produit avec incandescence à une température de $245^{\circ} \pm 5^{\circ}$;

3° Si le calcium est, au préalable légèrement chauffé (50 ou 60°) le dégagement de chaleur produit par la réaction de surface venant s'ajouter à la quantité de chaleur fournie primitivement peut amener le métal à la température d'inflammation de 245° et la réaction vive suit immédiatement l'introduction de gaz sulfureux ;

4° La réaction n'est pas totale : il reste toujours du calcium (comparer avec l'hydrure de calcium). Il ne se forme ni sulfite, ni hydrosulfite, ni sulfate, mais une quantité importante de sulfure.

L'étude de l'action du gaz sulfureux sur le baryum et le strontium sera faite ultérieurement.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 59. — Recherches sur le polymorphisme de l'oxyde de plomb; par J. LE BOURGEOIS.

(31.10.1938.)

Au lieu de distinguer deux variétés seulement de protoxyde de plomb, une rouge et une jaune, comme on l'a fait jusqu'à présent, il convient d'en distinguer trois. La variété « γ » est rose et stable à la température ordinaire. La variété « β » est jaune et stable entre 150° et 750°. La 3^e variété « α » fond à 894° et est stable au-dessus de 750° environ. Elle peut être amenée en équilibre métastable jusqu'à 250°. Au-dessous de cette température, elle se transforme spontanément en variété rose « γ ». Cette transformation s'accompagne d'une notable augmentation de volume.

Pour passer de l'oxyde rose « γ » au jaune « β » il suffit de le porter à 570°. Par refroidissement, on a, à la température ordinaire, la variété « β » métastable.

Pour transformer l'oxyde jaune « β » en rose « γ », on fait cesser le faux équilibre par ébullition dans l'eau ou la soude. On peut également recuire l'oxyde « β » à 800°, on obtient alors la variété « α » qui donne au refroidissement la variété « γ ».

Le polymorphisme de l'oxyde de plomb PbO a été depuis longtemps l'objet de nombreuses études (voir bibliographie). Glass-ton (1) se basant uniquement sur la coloration, a indiqué jusqu'à sept sortes d'oxyde dont il expliquait les différences de teintes simplement par une différence du diamètre des grains. Les auteurs actuellement distinguent deux variétés allotropiques : un oxyde rouge stable à froid et un oxyde jaune stable à chaud. Les autres différences de teintes seraient dues, d'après Tamman et Jenckel (2) aux variations de températures et aux modes de refroidissement.

L'étude aux rayons X, faite par plusieurs auteurs notamment Dickinson et Friauf (3), Darbyshire (4) ainsi que Holwa et Pawieck (5) confirme cette manière de voir, et indique que la variété rouge appartient au système quadratique, la variété jaune au système orthorhombique. Mais si l'existence de ces deux variétés semble ainsi bien établie, par contre leur domaine de stabilité, les conditions de transformation, voire même la possibilité d'existence d'autres variétés, semblent très mal connus.

Récemment Rencker (6) entreprit une étude dilatométrique, en observant les variations de longueur d'une baguette d'oxyde, en fonction de la dilatation d'un étalon. Cette méthode permet d'observer pendant l'échauffement, une variation importante de volume vers 530°. Cette transformation serait irréversible.

Je me suis proposé l'étude par analyse thermique du polymorphisme de l'oxyde de plomb. Au lieu de m'attacher aux modes d'obtention de telle ou telle coloration, j'ai préféré partir d'un

échantillon d'oxyde de plomb pur et chercher à le transformer lui-même en ses diverses variétés allotropiques.

L'oxyde de plomb utilisé était soit celui de la maison Kahlbaum, se présentant sous l'aspect d'une fine poudre jaune clair, soit celui de la maison Poulenc, formé de petites paillettes roses, baptisées cependant oxyde jaune. Ces deux produits m'ont donné des résultats comparables.

Le corps était placé dans un creuset de platine, à l'intérieur duquel plongeait un couple thermoélectrique soigneusement étalonné (platine-platine rhodié). Le creuset se trouvait lui-même à l'intérieur d'un four électrique. Au moyen d'un potentiomètre il était facile de suivre les variations de températures. De plus afin d'éviter l'oxydation possible du produit un courant d'azote circulait sans arrêt dans le four pendant toute la durée des expériences.

La méthode employée est celle de Rollet (7) qui consiste essentiellement à étudier le corps pendant l'échauffement et non pendant le refroidissement. La courbe d'échauffement est en effet plus significative, en analyse thermique, car il est possible d'obtenir l'état d'équilibre en milieu solide, au moyen de recuits d'une durée plus ou moins longue, à une température convenablement choisie. Par cette méthode et en faisant des recuits pouvant atteindre jusqu'à trois semaines, j'ai pu mettre en évidence quelques faits qui semblent être restés inaperçus jusqu'ici.

La courbe de fusion de PbO , tracée lentement, — ou brusquement, — ou même précédée d'un recuit — avec ou sans introduction de germe, — ne présente que dans certains cas seulement la forme de la courbe de fusion d'un corps pur (fig. 1 courbe 1).

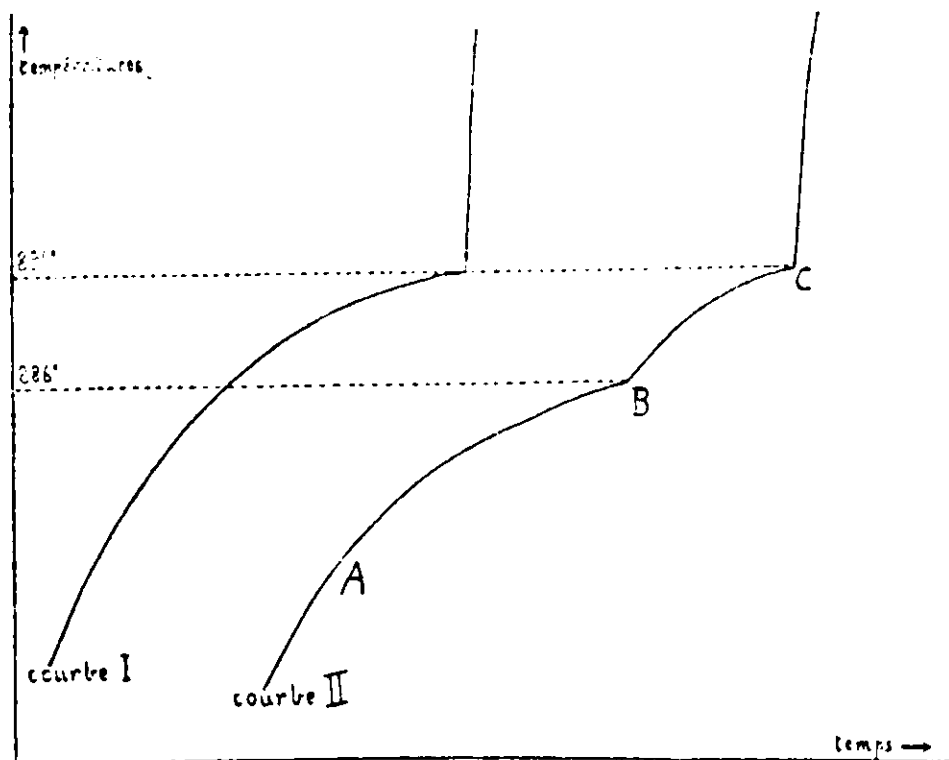


Fig. 1.

En général, on observe d'abord un ralentissement AB dans l'élévation de température (courbe 2), ce qui indique un premier phénomène, puis un arc BC d'orientation différente. En C la fusion est complète. De ce fait, proviennent les différences entre les températures de fusion indiquées par les auteurs (8) : Belladen : 870°, Schenck et Rassbach : 879°, Mostowitch : 883°, Kohlmeyer : 885°, Feiser : 893°, Doeltz et Mostowitch : 906°.

Pour expliquer cette courbe, il faut éliminer la supposition suivant laquelle on assisterait à la fusion d'un mélange d'oxydes. En effet au-dessus de 600°, tous les oxydes de plomb se décomposent pour donner PbO qui est donc seul à exister au moment de la fusion. On peut alors l'interpréter de plusieurs manières :

1° Ou bien en AB se produit la fusion d'une première variété de PbO, à laquelle fait suite, en BC, la fusion d'une deuxième variété ;

2° Ou bien la courbe AB représente la transformation de PbO en une autre variété allotropique dont BC représente la courbe de fusion ;

3° Ou bien encore, il y a superposition des deux phénomènes : en AB, il y aurait en même temps fusion d'une partie de PbO, tandis qu'une autre partie se transformerait, dans ce même temps, en une variété allotropique fondant ensuite suivant BC.

Il est difficile de choisir entre ces trois hypothèses car toute analyse à cette température est peu commode. La troisième cependant paraît la plus probable car l'accident AB est trop important pour correspondre à une simple transformation, comme le suppose la deuxième hypothèse, et d'autre part, il est beaucoup plus important que l'arc BC, qui ne doit correspondre qu'à une partie de la fusion.

L'examen de la courbe de fusion conduit donc à concevoir l'existence de deux variétés d'oxydes : l'une que nous appellerons « α », qui fond à 894°, l'autre « β » qui fond à 886° et tend à se transformer à cette température en variété « α ».

Le corps fondu présente au refroidissement, après cristallisation, une couleur rouge visible dès que le rayonnement n'intervient plus pour modifier la teinte ; cette coloration disparaît peu à peu, au fur et à mesure que la température baisse, pour laisser voir vers 300° un bloc transparent, d'un beau jaune d'or à la surface brillante : il s'agit de gros cristaux juxtaposés. Cet aspect reste le même tant que la température est maintenue au-dessus de 250°.

Si on laisse la température descendre au-dessous de 250°, il arrive, pour la plupart des cas, qu'un grain rose se forme brusquement à la surface jaune lisse du corps. Ce germe, apparu spontanément, en général vers 150°, se développe très rapidement et on peut en suivre les progrès à l'œil nu sur la surface de la masse cristalline. La transformation de tout le corps en oxyde rose est assez rapidement complète (en général au bout de quelques heures).

En même temps que d'un changement de couleur, elle s'accompagne d'un changement complet dans la cristallisation. De belles écailles roses se séparent du bloc encore jaune, puis se soulèvent,

poussées par celles qui se forment à l'intérieur ; à la fin, le corps est effrité dans toute sa masse et a augmenté notablement de volume. Cette transformation est extrêmement frappante.

Il résulte donc que la variété jaune, qui est obtenue par refroidissement du corps fondu et qui se transforme ensuite en variété rose par refroidissement au-dessous de 250° peut être considérée comme étant la variété « α ». La fusion se fait selon la courbe I de la figure 1. J'ai déjà distingué une variété « β » au point de fusion plus bas. Quant à l'oxyde rose obtenu en dessous de 250° , il constitue une autre variété que j'appellerai « γ ».

La deuxième variété : la forme « β », est d'ailleurs facile à obtenir à partir du PbO rose « γ ». Il suffit de chauffer cette dernière forme jusqu'à une certaine température : on obtient un produit jaune citron, qui conserve sa couleur et son aspect jusqu'à la température ordinaire et qui fond à 886° , point de fusion du « β », selon la courbe II de la figure 1.

La température qui convient à cette transformation : « γ » $\rightarrow$ « β » varie selon les auteurs. Germs (9) indique 587° , Ruer (10) 620° , Rencker (6) 530° . De si grandes différences peuvent s'expliquer facilement car, ainsi qu'on le verra plus loin, il s'agit, non d'une température d'équilibre, mais bien d'une zone de températures où la vitesse de transformation est suffisamment grande. L'effet thermique de cette transformation est faible, et donne à l'analyse thermique un accident tout juste perceptible. Aussi pour le mettre en évidence est-il préférable d'adopter un nouveau système de

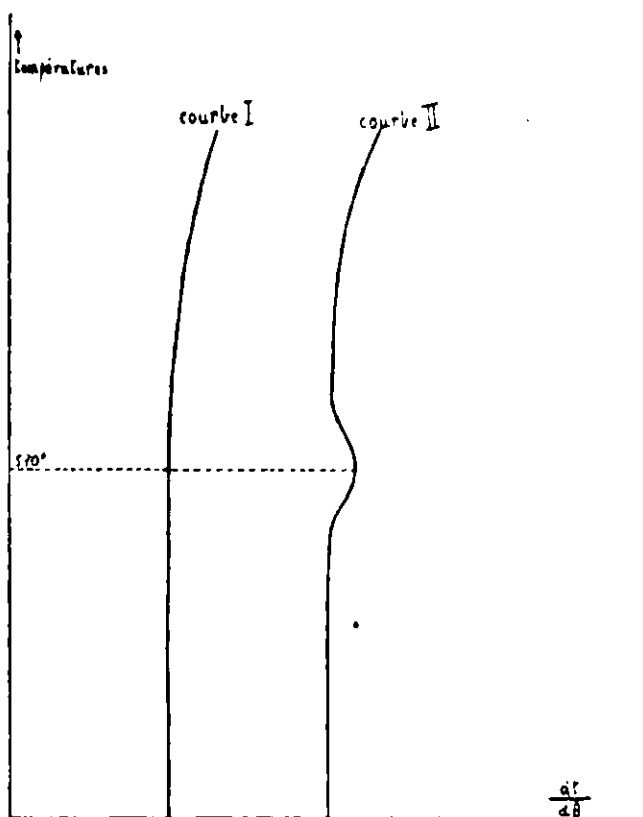


Fig. 2.

notation pour la courbe d'échauffement. J'ai donc étudié les variations de la vitesse d'échauffement $\frac{d\theta}{dt}$, ou plus précisément de son inverse $\frac{dt}{d\theta}$, en fonction de la température θ (fig. 2).

Si le corps ne subit pas de transformation, la courbe est dans ces conditions très voisine d'une droite sensiblement parallèle à l'axe des températures ou légèrement inclinée (courbe 1). En cas de réaction, la courbe présente une déformation caractéristique (courbe 2), encore très nette, même si l'effet thermique est faible. J'ai observé ainsi la zone de températures 560-580° pour ce passage de la variété rose « γ » à la variété jaune « β » (courbe 2, figure 2).

Cette transformation, ainsi que le signale Rencker (6), est irréversible vers ces températures. Le produit jaune que j'ai chauffé à diverses températures, aux environs et au-dessous de 570°, ne s'est jamais transformé inversement en rose, même après recuit très long. C'est donc que l'on n'a pas affaire ici à un équilibre entre les deux oxydes : jaune et rose, mais au contraire que seul le jaune est alors stable. Vers la température de 570°, les frottements chimiques sont vaincus et permettent le passage de la forme rose métastable à la jaune stable. Ceci explique pourquoi les auteurs ont trouvé des résultats différents pour cette température de transformation.

Il est cependant possible de réaliser la transformation inverse : $\beta \rightarrow \gamma$. Deux processus très distincts sont possibles :

1° Le premier, signalé déjà par plusieurs auteurs, consiste à maintenir pendant un certain temps (au moins quelques heures) le produit jaune dans une solution de soude à l'ébullition, pour qu'il se transforme en rose. J'ai même réalisé cette transformation par chauffage prolongé du corps dans de l'eau pure à l'ébullition. Ceci confirme le résultat précédent, à savoir que c'est le PbO rose « γ » qui est stable à froid : seuls les frottements chimiques empêchent la transformation à température ordinaire du jaune en rose. Le Blanc et Eberius (11) auraient réalisé la même transformation, non par chauffage, mais par pression.

2° On peut également, partant du PbO « β » jaune, le porter jusqu'aux environs de 800°, on obtient alors PbO « γ » rose après refroidissement. Ceci peut très bien s'expliquer au moyen des résultats que nous ont donné les courbes de fusion. Le PbO « β » chauffé à 800° s'est transformé en PbO « α », lequel donne aisément, comme nous l'avons vu, par refroidissement au-dessous de 250° le PbO rose « γ » stable à froid.

Tous ces résultats peuvent être réunis sur un schéma (fig. 3). Portons sur un axe de températures, les domaines d'existence des diverses variétés, suivant leurs équilibres stables d'une part, métastable, de l'autre.

La variété « α » est stable depuis l'équilibre « α » $\rightleftharpoons$ liquide à $894^\circ \pm 2$, jusqu'à la transformation réversible « α » $\rightleftharpoons$ « β » à 750°. Cette température n'a pu être déterminée avec précision. Elle paraît comprise entre 700° et 800°, ainsi qu'a pu le montrer une étude

systematique de l'effet des recuits vers ces températures. En effet, le recuit à 800° transforme après quelques heures la variété « β »

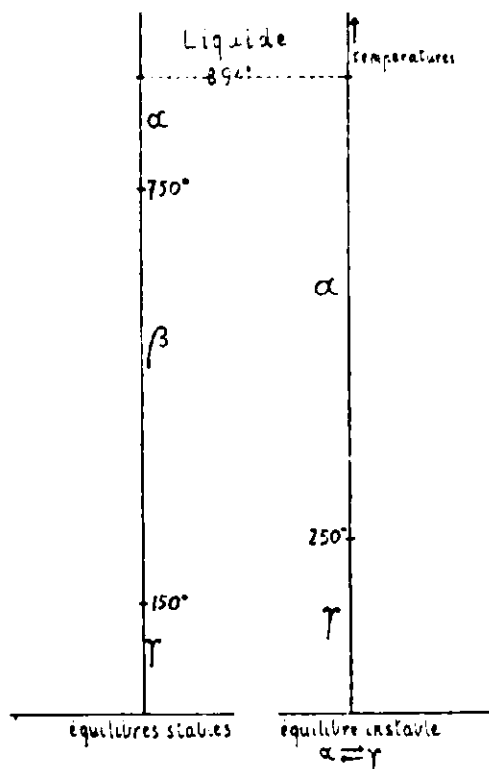


Fig. 3.

en variété « α ». On obtient alors, lors du refroidissement consécutif (à l'inverse de ce que donne la variété « β ») la forme rose d'oxyde. Cette dernière est elle-même reconnue de façon caractéristique par l'accident thermique, qu'elle donne ensuite, par chauffage, à 570° . Par contre des recuits d'une durée allant jusqu'à sept jours, à 700° seulement, ont laissé au refroidissement le produit jaune « β » non transformé.

La variété « β » est stable entre 750° et 150° , température probable de l'équilibre « β » $\rightleftharpoons$ « γ ». Au-dessous de 150° , est le domaine de stabilité de « γ ».

Quand on chauffe la variété « γ », elle ne se transforme pas en variété « β » vers 150° . La vitesse de transformation est alors trop petite. Elle ne devient appréciable qu'au-dessus de 550° . On distingue alors l'effet thermique de cette transformation sur la courbe d'échauffement.

Si rapide que soit l'échauffement, il est impossible d'éviter la transformation « γ » $\rightleftharpoons$ « β » vers 560 ou 580° . Cette circonstance empêche donc d'observer la fusion métastable de la variété « γ ».

Mais, par ailleurs, la variété « β » peut persister en état métastable jusqu'à la température ordinaire. Lors d'un échauffement, elle ne donnera pas d'accident thermique à 570° , au contraire de la variété « γ ». Ceci peut servir de critérium pour distinguer les deux variétés.

Il existe un équilibre métastable entre les variétés « α » et « γ ». Par refroidissement du liquide, on obtient tout d'abord la variété « α ». Celle-ci, lors du refroidissement ne se transforme pas à 750° en variété « β », mais persiste en un état métastable jusqu'à 250°. Au-dessous de cette température, on observe la transformation rapide caractéristique de la variété « α », d'aspect jaune cristallisé, en variété « γ », formée de paillettes roses. Il est impossible d'obtenir cette transformation au-dessus de 250° même après plusieurs semaines de recuit en présence de germes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GLASSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1921, **419**, 1689 et 1914.
- (2) TAMMAN et JENCKEL, *Z. anorg. Chem.*, 1930, **192**, 245.
- (3) DICKINSON et FRIAUF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2457.
- (4) DAREYSHIRE, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 211.
- (5) HOLWA et PAWLECK, *Z. Physiol. Chem.*, 1927, **128**, 49.
- (6) RENCKER, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 985.
- (7) ROLLET, *C. R.*, 1935, **200**, 1762 ; 1936, **202**, 1863.
- (8) BELLADEN, *Gazz. Chim. Italiana*, 1923, **52**, 160. — SCHENCK et RAS-EACH, *Ber.*, 1908, **41**, 2917. — MOSTOWICH, *Metall.*, 1907, **4**, 648. — KOHLMEYER, *Metall. Erz*, 1929, **26**, 62. — FEISER, *Metall. Erz*, 1929, **26**, 269. — DOBLTZ et MOSTIWITCH, *Metall.*, 1907, **4**, 289.
- (9) GERMS, *Diss Groningen*, 1917.
- (10) RURR, *Z. anorg. Chem.*, 1906, **50**, 265.
- (11) LE BLANC et EBERIUS, *Z. Phys. Chem.*, 1932, **160**, 69.

(Laboratoire de Chimie Générale. Alger.)

N° 60. — Dosage des graisses dans la farine et dans le pain ; par R. CASTAGNOU.

(18.11.1938.)

Lipides et lipoides, désignés couramment dans l'analyse des farines, sous le nom général de matières grasses, jouent un rôle important au cours de la maturation, de la conservation des farines, et de la panification; il importera donc de les doser avec exactitude. Or, les méthodes actuellement en usage sont incomplètes et imprécises. Le présent travail a pour but d'envisager des techniques plus satisfaisantes.

Introduction.

Dans l'analyse des farines on a pris l'habitude de désigner sous le nom de matières grasses, le résultat de l'épuisement de la farine par les solvants habituels des graisses. Or l'extrait obtenu est de composition complexe, qui varie d'ailleurs avec le solvant utilisé. Dans des analyses précises il conviendra d'introduire des distinctions entre les diverses catégories de corps, lipides, lipoides, huiles essentielles, insaponifiables, susceptibles d'être entraînés par

l'épuisement. Ces distinctions s'imposent aussi bien par l'influence de ces produits sur les qualités intrinsèques des farines que par leur rôle dans l'alimentation humaine. Il n'est pas indifférent, pour bien mettre en valeur l'intérêt de ces dosages, d'indiquer sommairement quelques-unes des propriétés des substances envisagées.

Les travaux d'Aimé Girard et Lindet (1) ont montré que le grain de blé considéré à l'état sec contient environ 1,80 0/0 de corps gras localisés plus particulièrement dans l'assise protéique et le germe, et bien plus faiblement dans les cellules de l'albumen. Ceux-ci se répartissent irrégulièrement au cours de la fabrication de la farine et Dangoumau (2), a suivi leur variation progressive du centre du grain, vers la périphérie dans les produits d'une même mouture. D'une façon générale les farines actuelles du commerce contiennent environ 1 0/0 de matières grasses. Bien que leur taux soit faible, ces corps jouent un rôle important, au cours de la conservation de la farine et pendant sa panification. Pour Fleurent (3) c'est à la libération des acides gras constitutifs des graisses par une lipase, que l'on doit la dégradation des farines au cours du temps. Les acides gras agissent par dispersion colloïdale de la gliadine, principe élastique constitutif du gluten et diminuent ainsi l'aptitude à la panification des produits de la mouture, à un moment donné de leur existence.

La présence des graisses se fait également sentir au cours de la panification et Dangoumau (4) a montré que par leur suppression, la farine s'hydrate mieux et plus facilement. Par ailleurs bien que le gluten d'une farine privée de graisse paraisse moins élastique qu'auparavant, ses qualités au sein des pâtes boulangères sont améliorées et les pâtes dégraissées ont plus de corps. Les caractères à l'extensimètre Chopin sont modifiés. La pression a été augmentée, le gonflement diminué. Cette dernière constatation n'entraîne aucun inconvénient : les pâtes de farines dégraissées donnant au contraire, par un travail convenable, des pains plus beaux et plus volumineux que ceux provenant des mêmes farines non traitées. Kling, Froideveaux et Dubois (5) ont obtenu ultérieurement des résultats du même ordre. Ces constatations s'appliquent à l'extrait considéré en bloc. Working (6) a étudié particulièrement l'action des lipoides sur la qualité physique du gluten et des pâtes boulangères : bien qu'insolubles dans l'eau ces corps jouent un rôle manifeste dans les phénomènes d'hydratation et interviennent dans les actions intersuperficielles à la façon d'un véritable lubrifiant.

Cependant l'extrait gras de la farine présente des propriétés biologiques intéressantes, surtout dans sa fraction insaponifiable où Dangoumau (7) puis M^{me} Randoïn et Netter (8) ont mis en évidence la présence du facteur A de croissance et antixérophthalmique.

Morton et Edisburg (9) ont signalé dans l'insaponifiable du germe l'ergostérol que Dangoumau (10) a trouvé et dosé dans les différentes parties de l'amande et du germe, montrant en outre que l'irradiation ultra-violette des farines provoque par action sur cet ergostérol la formation de vitamine D, en quantité non négligeable. Enfin les travaux de Drumond (11) tendent à la suite d'Evans à

localiser dans l'huile du germe la vitamine E si particulière au grain de blé.

Les « matières grasses » du froment jouent donc un rôle mécanique et biologique dont l'importance avait longtemps passé inaperçue et il importera de les évaluer correctement aussi bien dans la farine que dans le produit en résultant : le pain. Nous mentionnerons que dans ce dernier cas, les différences de dosage entre les méthodes anciennes et celles que nous avons étudiées peuvent aller du simple au sextuple.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthodes de dosage des graisses dans la farine. — La méthode couramment employé dans les laboratoires est celle d'Arpin. Elle consiste à disposer la farine fraîche dans une allonge de verre obturée à sa partie inférieure par un tampon de coton tassé et dégraissé et à l'épuiser par lixiviation au moyen d'éther ordinaire jusqu'à ce que une goutte du solvant évaporée sur un morceau de papier n'y laisse plus de traces. Le résidu de l'extraction est alors desséché 1/2 heure à 105° et pesé.

Nous avons appliqué cette méthode. Les résultats obtenus sont les suivants :

pour 5 g. de farine.....	1,053 g.	1,051 g.	1,052 g.	0/0
pour 10 g. —	1,065 g.	1,058 g.		0/0

Il y a, comme on le voit, assez bonne concordance entre les divers résultats. Mais, si on reprend les graisses pesées par l'éther anhydre, la dissolution n'est pas totale ; il reste une substance blanchâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool, réductrice à l'égard de la liqueur de Felhing. A l'examen qualitatif, on y décèle la présence de l'azote. Les graisses extraites sont donc impures. elles peuvent même contenir des protides entraînés par l'eau présente dans la farine et l'éther. En effet, d'une farine ainsi dégraissée on retire toujours un poids de gluten inférieur à celui obtenu avant traitement, compte tenu de l'extractif éthéré normalement contenu dans le gluten.

Les solvants anhydres suivants ont été envisagés dans les mêmes conditions, les extractions ont donné :

Ether anhydre.....	1,033	1,035	0/0
Ether de pétrole (P. E. = 35°-45°).....	1,020	1,022	0/0
Benzine.....	1,016	1,014	0/0

Même dans ce cas les matières extraites laissèrent un résidu insoluble dans l'éther anhydre. La dessiccation de la farine elle-même fut alors entreprise par deux voies différentes.

a) Dessiccation par la chaleur à 105°.

b) Dessiccation dans le vide en présence de P_2O_5 .

Les farines traitées par l'éther anhydre dans l'allonge d'Arpin ont donné :

Dessication à 105°			Dessication dans le vide
4 heures	7 heures	24 heures	
1,08	0,992	0,47	1,08
1,05	0,997	0,49	

Les extraits repris par l'éther anhydre, n'ont pas laissé de résidu insoluble.

Nous remarquons cependant que l'action de la chaleur diminue considérablement le taux de matières extractibles, soit qu'il y est une véritable décomposition de ces matières, soit que le traitement entraîne une simple dissimulation, aux solvants employés. Ces faits seront considérés ultérieurement.

On pouvait par ailleurs se demander, étant donné la simplicité de la technique employée, si l'extraction était vraiment complète. La série de déterminations que nous venons d'exposer fut donc reprise et dans le même ordre à l'aide d'un dispositif d'extraction plus perfectionné : l'appareil de Soxhlet. Les résultats suivants furent obtenus :

Farine fraîche éther ordinaire	1,36 0/0
Farine fraîche éther anhydre	1,12 0/0
Farine séchée à 105°-4 h. éther anhydre	1,023 0/0
Farine séchée à 105°-24 h. éther anhydre	0,322 0/0
Farine séchée dans le vide à température ambiante éther anhydre	1,023 0/0
Farine séchée traitée par éther de pétrole P. E. < 60°	1,023 0/0

La durée de l'opération pour une extraction complète avait été auparavant vérifiée dans les deux premiers cas.

Poids de la substance	Ether anhydre			
	Poids d'extrait 0/0 de farine pour une durée de			
	5 h.	10 h.	15 h.	Total
10 g.....	1,034	0,048	0,03	1,112
10 g.....	1,080	0,034	0,0	1,114
5 g.....	1,003	0,032	0,0	1,125
5 g.....	1,082	0,038	0,0	1,120
5 g.....	1,092	0,030	0,0	1,122
5 g.....	Ether ordinaire			
	5 g.....	10 h.	15 h.	Total
	1,23	0,13	0,03	1,39
5 g.....	1,21	0,10	0,02	1,33

Ces dernières déterminations ont été effectuées avec des « Soxhlets » de verres et de constructions différents, immergés au 1/3 dans de l'eau portée à 60 degrés, allonges de 60 cm³. Ultérieurement nous avons choisi comme condition optima une durée de 10 heures en présence de 5 g. de farine.

Des résidus insolubles furent encore notés dans ces essais en présence de farines ou de solvants contenant de l'eau, ils disparurent quand les conditions d'entière siccité furent réalisées. D'une façon générale l'usage de l'appareil de Soxhlet donne un poids d'extrait plus élevé que celui fourni par la technique d'Arpin. Le chauffage a encore provoqué des chiffres aberrants, mais la suppression de l'eau des farines, par le moyen du vide sec, est

une opération trop longue pour être pratique. Il semble bien qu'en portant la farine à une température de 102 degrés pendant 4 heures, ce qui suffit, ainsi que nous l'avons précédemment montré (12), à la priver de son eau hygroscopique, on n'altère pas, ou du moins d'une façon négligeable, les qualités d'extractibilité de ses graisses. Par ailleurs, il est plus simple et moins coûteux au lieu de préparer de l'éther sulfurique anhydre de s'adresser à l'éther de pétrole léger. La comparaison de tels extraits donnant en effet des chiffres sensiblement égaux.

Une technique satisfaisante, pour le dosage des graisses dans les farines consisterait ainsi à utiliser un poids approximatif de 5 g. de farine, pouvant servir au dosage de l'humidité et à l'épuiser ensuite pendant 10 heures par l'éther de pétrole léger (P. E. < 60°) dans un appareil de Soxhlet à allonge de 60 cm³ et chauffé dans les conditions précédemment indiquées.

Une telle opération ne donnerait pas uniquement des graisses au sens strict du mot, mais elle écarterait les composés par trop étrangers à ces graisses, que chiffre la technique couramment employée, par ailleurs incomplète et mal définie.

Le dosage des graisses dans le pain par épuisement. — Si après avoir séché à basse température un fragment de pain, on l'épuise au cours d'une opération analogue à celle que nous venons d'étudier pour la farine on ne retrouve qu'une quantité très faible des lipides contenus dans celle-ci. C'est ainsi qu'en partant d'une farine possédant 1,32 g. de matières grasses : l'épuisement du pain en provenant n'indique plus que 0,12 g., toutes choses égales par ailleurs. L'explication de ce phénomène est assez peu aisée. La croûte du pain s'élève à une température d'environ 150° pendant un temps qui varie suivant les poids de pâte enfournée, mais qui n'excède pas trois quarts d'heure ; en outre cette température maxima de 150 degrés est atteinte au début de l'enfournement, elle diminue constamment pendant la cuisson. La mie n'est portée au maximum qu'à 100-103 degrés. La croûte, constituant grossièrement un tiers du pain, et en supposant que l'action de la chaleur provoque la disparition totale des lipides contenus dans cette partie du pain, la perte à prévoir serait bien inférieure à celle constatée. Ces chiffres sont d'ailleurs variables pour différents échantillons de pain. L'action de la chaleur seule n'explique donc pas la disparition constatée. Pour Jago (13) l'amidon et la dextrine retiennent une certaine proportion de matières grasses qu'ils refusent de céder au dissolvant, même après un contact aussi prolongé qu'on le veut.

Cet auteur saccharifie le pain par l'acide sulfurique dilué et après neutralisation, concentration, absorption par un support convenable, dessiccation et épuisement il retrouve intégralement dans le pain les graisses de la farine.

L'Association Américaine des Chimistes Officiels de l'Agriculture préconise aussi une hydrolyse mais par le moyen de l'acide chlorhydrique de concentration déterminée. Ce procédé a été adopté par l'Association des Chimistes Américains des Céréales (14).

Il importe de remarquer tout d'abord comme l'ont fait Herd et Amos (15) que l'on retrouve ainsi dans le pain une quantité d'extrait

supérieure, à celle que l'épuisement prolongé de la farine avait fourni, par l'usage de l'appareil Soxhlet. Une comparaison rationnelle des résultats ne sera utilement entreprise qu'en appliquant à la farine et au pain la même méthode de dosage. La suite de cette étude comportera donc deux parties :

- a) Hydrolyse acide appliquée aux farines ;
- b) Hydrolyse acide appliquée au pain.

a) Hydrolyse acide appliquée aux farines.

La technique est décrite d'après « Cereal Laboratory methods » 3^e édition.

• Placer 2 g. d'échantillon dans un bécher de 50 cm³ ajouter 2 cm³ d'alcool à 95 0/0, agiter pour mouiller de façon homogène (l'addition d'alcool prévient l'empâtage consécutif à l'addition d'acide). Ajouter 10 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique obtenue en versant 11 volumes d'eau dans 25 volumes d'ClH ($d = 1,2$). Porter le bécher dans un bain-marie maintenu à 70-80°, agiter à intervalles fréquents pendant 30 à 40 minutes. Ajouter alors 10 cm³ d'alcool à 95 0/0 et refroidir. Transférer le mélange dans un appareil à extraction. Rincer le bécher avec 25 cm³ d'éther éthylique en 3 fois, ajouter au mélange en agitant. Verser encore 25 cm³ d'éther de pétrole redistillé et de point d'ébullition inférieur à 60 degrés, mélanger intimement, laisser reposer jusqu'à ce que la couche supérieure soit pratiquement claire (environ 2 heures). Décanter dans un bécher de 125 cm³ en filtrant sur coton. Extraire à nouveau le liquide d'hydrolyse deux fois, chaque fois avec 15 cm³ de chaque éther, bien secouer après chaque addition. Après décantation évaporer et sécher à 90-105° à poids constant, pratiquement 75 minutes. Le refroidissement peut avoir lieu dans l'air plutôt qu'au dessiccateur étant donné la nature de l'extrait et l'importance du vase. Il est utile de prévoir un essai à blanc ».

L'extrait obtenu à partir de 2 g. de farine est de l'ordre d'une trentaine de milligrammes ; pour diminuer l'influence d'éventuelles erreurs de pesés, mêmes minimales, nous avons augmenté la prise d'essai et l'avons portée à 5 g. Dans ce cas si l'on conserve les quantités et les proportions de solvants énumérés dans la technique originale les volumes de liquide sont assez considérables pour songer à les réduire. On a dès lors pratiqué l'extraction au moyen d'appareils à marche continue, connus sous le nom de perforateurs et qui mettent en jeu une faible quantité de solvant. Les appareils utilisés ont été du système Jalade bien connu et du système décrit par Debordes (16). Dans les deux cas l'épuisement ont été extrêmement longs, de l'ordre de 24 heures et n'arrivaient jamais à une limite très précise. Il faut voir la cause de ce fait dans la nature des solvants employés. En effet, l'alcool entraîne de façon continue une faible quantité d'eau tenant en solution certains produits de l'hydrolyse. En même temps on constate, bien que le ballon d'évaporation soit chauffé au bain-marie ce qui évite les surchauffes locales, l'existence d'une couronne de dépôt se formant à la partie supé-

rieure du solvant en ébullition. Ces dépôts non azotés ne se dissolvent pas dans l'éther et l'éther de pétrole, mais sont solubles dans l'eau et l'alcool, ils réduisent faiblement la liqueur de Fehling. Ils ne sauraient être comptés comme graisses et compliquent encore l'opération, d'abord en rendant imprécise la fin de l'épuisement, ensuite par la nécessité de les décompter. Ces phénomènes surtout sensibles avec les perforateurs de Jalade, sont diminués par l'appareil de Debordes.

En conséquence, les extraits après évaporation du solvant ont été repris par ce solvant, soigneusement filtrés et les résidus insolubles défalqués. L'opération a été terminée par un séchage d'une heure à 102 degrés. Les épuisements ont été fractionnés et arrêtés au moment où l'entraînement paraissait négligeable, ils durèrent 24 heures au total. La farine en expérience a ainsi donné un poids de 1 g. 84 0/0 d'extrait.

Si l'on remplace le liquide éthéro-alcoolique par l'éther de pétrole léger pour éviter les entraînements aqueux, on annule pratiquement les résidus insolubles, mais le poids d'extrait obtenu dans un temps égal à celui de l'opération précédente n'est plus que 1,40 0/0. Si l'on fait suivre l'épuisement par l'éther de pétrole d'un épuisement par le liquide éthéro-alcoolique on obtient après 24 heures un poids supplémentaire d'extrait égal à 0,4 0/0 toutes précautions étant prises pour soustraire les résidus insolubles dans ce dernier solvant ; on retrouve ainsi le poids fourni par la technique initiale.

Il resterait à préciser la véritable nature des corps ainsi séparés. A ce sujet nous avons les expériences de Herd et Amos qui se sont préoccupés de vérifier la pureté des produits obtenus par les différentes méthodes d'extraction des graisses de la farine. Ils ont pris comme critère de cette pureté les teneurs, qui doivent être les plus faibles possibles, en phosphore et en azote.

Voici leurs résultats pour une farine commerciale.

	Soxhlet		Hydrolyse acide
	Ether de pétrole	Ether éthylique	
Azote.....	0,88	0,68	0,20
Phosphore.....	0,30	0,27	0,21

D'après ces chiffres il apparaît que la méthode d'hydrolyse préconisée par les Chimistes Américains fournit les graisses les plus pures, les plus exemptes de lipoides. Les auteurs cités font suivre ces constatations de considérations théoriques qui ont déjà été exposées par Dangoumau (17) et sur lesquelles nous ne revenons pas. Cependant il n'est pas sans intérêt de noter que l'amidon de blé, sur lequel nous avons seulement expérimenté jusqu'ici dégraissé par épuisement au Soxhlet par l'éther éthylique, l'éther de pétrole, l'alcool, donne après hydrolyse, effectuée dans les conditions sus-indiquées, une quantité non négligeable de produits solubles dans les solvants des graisses. Il y a là un fait non signalé par les auteurs précités qui fera l'objet d'un prochain mémoire.

Les opérations que nous venons de décrire sont longues et l'épui-

sement par le perforateur demande à lui seul 24 heures. On a cherché à abréger le temps et on a utilisé : a) l'extraction par les boules à robinet ; b) la décantation à l'aide d'un microsiphon. Les résultats obtenus sont pratiquement identiques à ceux que donnent les perforateurs, mais le temps de l'opération est bien abrégé, la journée suffit pour conduire à bien la totalité de l'opération, hydrolyse et épuisement. Cependant pour ne pas mettre en œuvre des quantités trop considérables de solvants il faut se contenter d'opérer sur 2 g. de farine. Le dispositif le plus commode nous a paru être le suivant : on dispose d'un tube d'essai de 240×23 dans lequel on pratique l'hydrolyse et l'addition subséquente des solvants. Le tube est muni d'un bouchon de liège préalablement mouillé, agité et laissé au repos pendant 2 heures. Le premier bouchon est alors remplacé par un second qui porte un siphon en tube fin de 0,7 mm. et un tube coudé qui permet l'amorçage du siphon par insufflation d'air. Après décantation du premier liquide d'épuisement, deux lavages sont faits par le mélange éther de pétrole, éther éthylique avec repos successifs d'une heure et décantation. Le tableau suivant permet la comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes et techniques pour une même farine.

Farine séchée dans le vide, épuisée au Soxhlet par l'éther anhydre	1,023 0/0
Farine séchée dans le vide, épuisée au Soxhlet par l'éther de pétrole	1,023 0/0
Farine traitée par l'hydrolyse acide, épuisement éthéro-alcoolique (perforateur) ..	1,84 0/0
Farine traitée par l'hydrolyse acide, épuisement éthéro-alcoolique (micro-siphon) ..	1,82 0/0
Farine traitée par l'hydrolyse acide, épuisement éthéro-alcoolique (boules)	1,81 0/0

Voici les détails de cette dernière opération.

Poids d'échantillon en g.	Extrait brut en mg.	Résidu insoluble dans le solvant en mg.	Extrait net en mg.	Extrait 0/0 de farine en g.
2,062	41,5	3,7	37,80	1,83
2,100	38,9	1,4	37,50	1,79
2,083	40,5	2,6	37,90	1,82

Cas des farines desséchées à la température de 102-105°. — Nous avons vu au début de ce mémoire que l'épuisement direct de ces farines donnait des résultats fortement aberrants. Il convenait d'examiner si le chauffage provoquait la destruction d'une partie de l'extrait ou sa dissimulation aux solvants employés.

La farine précédemment étudiée, préalablement desséchée pendant 24 heures a été épuisée par l'éther anhydre et a donné 0,60 0/0 d'extrait. Par hydrolyse on a obtenu 1,74 et 1,85 0/0 d'extrait résultats concordants avec celui fourni par la farine non desséchée.

La méthode qui procède par hydrolyse permet donc de retrouver dans les farines ayant subi l'action de la chaleur les mêmes quantités de produits solubles dans les solvants des graisses que l'on rencontre dans la farine fraîche, elle paraît donc devoir convenir tout particulièrement à l'étude du pain. Cette application fera l'objet de la dernière partie de ce mémoire (*).

(*) Nous avons cherché à éviter les épuisements des liquides par des liquides en absorbant par des matières pulvérulentes inertes le produit de l'hydrolyse. Ces procédés conduisent à des manipulations compliquées et longues qui doivent être évitées au cours d'un dosage pour qu'il reste pratique.

b) Hydrolyse acide appliquée au pain.

1° (Épuisement par les perforateurs).

Les perforateurs du système Jalade ont donné dans l'épuisement des produits d'hydrolyse du pain de très mauvais résultats, l'opération est interminable, les résidus insolubles entraînés très abondants. L'appareil de Debordes est très supérieur. Voici les résultats obtenus sur un même échantillon avec ces deux instruments :

Le tableau I groupe d'abord les données obtenues par l'analyse des constituants du pain expérimenté.

TABLEAU I.

Farine	Poids en g.	Eau 0/0	0/0 de graisses	Graisses totales	Matières sèches
Farine.....	1000	14,55	2,11	21,1	854,5
Lait.....	200				
	194 cm ³		3,07 0/0 cm ³	5,96	22,9
Eau.....	420				0,1
Sel.....	20	0,44			19,9
Levure.....	20	70	1,56	0,31	6
				27,37	903,4

soit une quantité de graisse de 3,03 0/0 de matière sèche.

Le pain cuit a été desséché à la température ordinaire, broyé, homogénéisé, hydrolysé et épuisé.

L'appareil Jalade, après 24 heures de fonctionnement a donné un extrait de 1,97 g. 0/0 (poids rapporté à la substance sèche).

L'appareil de Debordes atteint sensiblement le même résultat en 3 h, 30. Voici le détail de la marche de l'opération avec cet appareil.

Temps	Extrait brut en mg.	Résidu insoluble en mg.	Extrait net en mg.	Extrait 0/0 en g.	Extrait 0/0 de matière sèche en g.
3 h. 30	93,5	8,5	85	1,69	
5 h.	44,5	4,7	39,8	0,79	
13 h. 30	16,2	3,1	13,1	0,25	
				2,73	3,21 0/0

Différence avec le chiffre théorique 5,6 0/0. Il est manifeste que l'extraction n'était pas terminée même après 24 heures pour l'appareil de Jalade. C'est là un gros inconvénient de ces méthodes d'épuisement, il faut suivre avec grande attention la marche de l'opération et la vérifier par des prélèvements successifs. La durée dépend d'ailleurs de la nature des échantillons et il ne nous a pas été possible de lixier à coup sûr une limite de temps pour l'un quelconque des appareils utilisés.

Herd et Amos rapportent des résultats satisfaisants dans l'application qu'il ont faite au pain de l'hydrolyse acide.

Pain de farine
(extraction 50 0/0)

Quantité de graisse extraite

Farine 0/0 Pain 0/0

1,90

1,92

Ces auteurs n'utilisent pas de perforateur, mais un système de décantation et de filtration sur papier dégraissé au préalable. L'extract était repris par l'éther anhydre.

b) *Epuisement par boule à décantation.* — Les expériences qui vont être relatées, ont porté sur la panification de petites quantités de farines, pour éviter toute perte quand on a ajouté des corps gras ainsi que nous allons voir, mais surtout pour effectuer la détermination correcte de l'humidité, d'importance primordiale, tous les résultats devant être rapportés au poids sec en vue des comparaisons et des vérifications. La panification par petite quantité a permis de sécher le pain entier de le pulvériser et d'opérer ainsi des prélèvements homogènes représentant bien l'ensemble de l'échantillon. Si nous insistons sur ces précautions, c'est qu'il existe dans la littérature que peu d'analyses de pain digne de confiance, à cause précisément de la difficulté d'échantillonnage.

Nous avons substitué à l'emploi des perforateurs celui des appareils à décantation, précédemment indiqués et obtenu ainsi dans un temps relativement court de bons résultats. Voici le détail d'une opération.

Farine : eau 0/0 = 15 0/0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Matières grasses déterminées par hydro-} \\ \text{lyse acide} \dots\dots\dots 1,63 \text{ 0/0} \\ \text{Matières grasses déterminées au Soxhlet} \dots\dots\dots 1,12 \text{ 0/0} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{De farine} \\ \text{non} \\ \text{séchée} \end{array} \right.$
Levure : eau 0/0 = 70 0/0		
Sel : eau 0/0 = 0,437	Matières grasses $\dots\dots\dots 1,56 \text{ 0/0}$	de levure
Eau : extrait sec à 100° $\dots\dots\dots 0,235 \text{ g. 0/0}$		lu mûre

Analyse des substances entrant dans la fabrication du pain.

A 100 g. de la farine précédente on a ajouté 4 g. de graisse de beurre (privée d'eau) dissoute dans l'éther de pétrole et incorporée ainsi à la farine. Ce mélange analysé a donné :

Humidité : (prélèvement 4,685 g.) = 14,25 0/0.

Graisses au Soxhlet (épuisement de 15 heures, le 3^e épuisement durant 5 heures ne donne plus de graisses) (prélèvement 5,222 g.) = 4,90 0/0.

Graisses par hydrolyse (prélèvement 4,979 g.) = 5,47 0/0.

Vérification : L'analyse directe a donné :

Graisse déterminée au Soxhlet : 1,12 g. + 4 g. de de beurre = 5,12 pour 104 soit 4,92 0/0.

Graisse déterminée par hydrolyse : 1,63 g. + 4 g. de beurre = 5,63 pour 104 soit 5,41 0/0.

L'analyse du mélange donne : Soxhlet = 4,90 0/0 ; Hydrolyse = 5,47 0/0.

La concordance déjà excellente s'affirme encore si l'on tient compte de la variation d'humidité passée de 15 0/0 à 14,25 au cours des manipulations on trouve alors :

Soxhlet 4,94 0/0 pour 4,92 (théorique). Hydrolyse 5,42 0/0 pour 5,41 0/0 (théorique).

Si l'on exprime ces résultats par rapport à la substance sèche on aura :

Soxhlet 5,8 0/0 ; Hydrolyse 6,34 0/0.

Deux séries d'expériences ont alors été instituées.

Série A : pain normal sans graisse ajoutée.

Série B : pain enrichi en graisse par incorporation de 4 g. de graisse de beurre à 100 g. de farine.

D'après les données rapportées les bilans théoriques s'établissent ainsi :

Série A				Série B			
	Mat. sèche	Mat. grasse			Mat. sèche	Mat. grasse	
		Soxhlet	Hydrolyse			Soxhlet	Hydrolyse
Farine....	72,33 (a)	0,95	1,402		73 (b)	0,96	1,42
Beurre....	0				3,42	3,42	3,42
Eau..... 51 cm ³	0,01	0	0	57 cm ³	0,01	0	0
Sel..... 1,53 g.	1,52	0	0	1,53 g.	1,52	0	0
Levure... 0,42 g.	0,13	0,006	0,006	0,42 g.	0,13	0,006	0,006
	73,99	0,956	1,408		78,08	4,396	4,846

Soit :

Soxhlet : 1,20 de graisse 0/0 de matière sèche..... 5,61 de graisse 0/0 de subst. sèche
 Hydrolyse 1,90 de graisse 0/0 de matière sèche..... 6,21 — — —

(a) 100 g. de farine moins les quantités prélevées pour les analyses.

(b) 100 g. — — — — —

A l'analyse on retrouve (résultats exprimés 0/0 de matière sèche).

	Série A	Série B
Soxhlet.....	0,12 g. perte 90 0/0	3,37 g. perte 40 0/0
Hydrolyse.....	1,80 g. perte 5 0/0	6 g. perte 3 0/0

Il ressort très nettement de ces essais, que seule la méthode d'hydrolyse permet de retrouver en quantité sensiblement équivalente dans le pain, l'extrait dosé dans la farine.

Conclusions.

Pour un dosage convenable des matières grasses des farines l'extraction doit être complète. Seuls des appareils énergiques du type du Soxhlet permettent un tel épuisement. Les corps gras extraits ne doivent pas être souillés, pour obtenir ce résultat, il faut des solvants anhydres. La farine étant desséchée par le vide à basse température ou par la chaleur soigneusement ménagée. Une température de 100° longtemps maintenue dissimule les graisses à l'action des solvants.

Mais l'extraction directe ne permet pas de retrouver dans le pain les lipides de la farine. L'hydrolyse acide suivie d'un épuisement du liquide de destruction donne des chiffres concordants dans les deux cas. Il reste cependant à prouver que la totalité des matières ainsi dosées ne comporte que des corps gras.

Des dosages plus précis, et surtout plus sélectifs, que l'estimation faite en bloc des matières grasses de la farine sont à envisager ; tout au moins en ce qui concerne les recherches pour l'alimentation.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) A. GIRARD et LINDET, Le froment et sa mouture, p. 86-93, Gauthier-Villars, Edit., Paris, 1903.

(2) A. DANGOUMAU, Contribution à l'étude des matières grasses des

farines de froment, p. 24. Imprimerie de l'Université de Bordeaux, 1933.

- (3) E. FLEURENT, *C. R. Ac. Agr. France*, 1933 (22), 19, 775.
- (4) A. DANGOUMAU, *Loc. cit.*, n° 2, p. 68.
- (5) A. KLING, J. FROIDEVAUX et E. DUBOIS, *C. R., Ac. Sc.*, 1934, 198 (4), 889.
- (6) E. B. WORKING, *Cer. Chem.*, 1928, 5, 223.
- (7) A. DANGOUMAU, *Recherches sur l'insaponifiable de l'huile de Froment*, p. 63, Delmas, édit., Bordeaux, 1935.
- (8) M^{lle} L. RANDOIN et R. NETTER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1934, 16, 581 et 595.
- (9) R. H. MORTON et J. B. EDISEBURG, *Nature* (anglaise), 1933, 131, 618.
- (10) A. DANGOUMAU, *Loc. cit.*, n° 6, p. 102.
- (11) J. C. BRUMMOND, E. SINGER et R. J. MAC WALTER, *Biochem. J.*, 1935, 29, 456.
- (12) A. DANGOUMAU et R. CASTAGNOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5 (10), 1365.
- (13) W. JAGO, cité d'après BOUTROUX, *Le pain*. Baillières, édit., Paris, 1897, p. 310.
- (14) *Cereal Laboratory methods*, 3^e édit. Omaha, 1935.
- (15) C. W. HERD et A. J. AMOS, *Cer. Chem.*, 1930, 7, 251.
- (16) G. DEBORDES, P. V. Soc. Sc. phys. et nat. de Bordeaux, 1935, p. 81.
- (17) A. DANGOUMAU, *Loc. cit.*, n° 2.

(Laboratoire Municipal de Biologie, Bordeaux.)

N° 61. — Les cacodylates de zinc. III. Propriétés; par R. TIOLLAIS et M^{lle} H. PERDREAU.

(3.12.1938.)

Dans deux notes précédentes, nous avons étudié la préparation des cacodylates de zinc (1) et les formes cristallines du sel à sept molécules d'eau (2).

Dans cette dernière note nous allons indiquer les propriétés de ces sels notamment leur solubilité et leur déshydratation.

I. Solubilité.

a) *Solubilité dans l'eau distillée.* — Pour étudier cette solubilité nous avons utilisé un appareil qui sera décrit dans une note ultérieure.

Une solution saturée de cacodylate de zinc est faite à une température déterminée et mise en présence d'un excès de ce sel; une partie aliquote de la solution surnageant les cristaux déposés dans le fond du tube est prélevée au moyen d'une pipette filtrante, puis introduite dans un vase muni d'un bouchon et préalablement taré. Après refroidissement, l'ensemble est pesé à nouveau. Dans cette prise d'essai nous dosons l'acide cacodylique volumétriquement au moyen d'une solution d'acide sulfurique titrée en présence d'hélianthine.

Les déterminations ont été effectuées entre 0° et 100°; les résultats sont exprimés pour 100 grammes de solution en grammes de

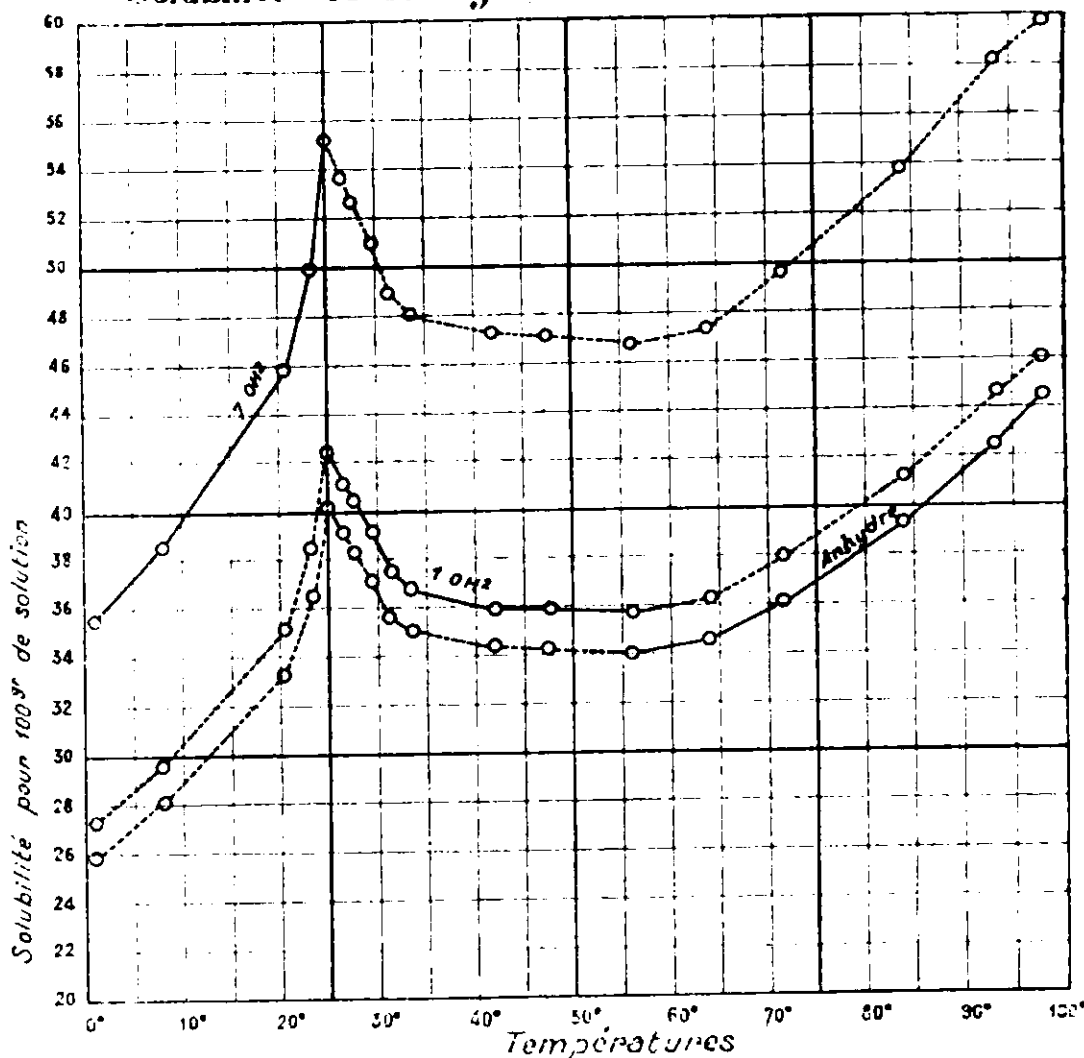
(1) R. TIOLLAIS et M^{lle} H. PERDREAU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 4, 1896.

(2) R. TIOLLAIS et L. BERTHOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 5, 73.

sel à sept molécules d'eau, sel monohydraté et sel anhydre, composés dont nous verrons l'existence plus loin.

Les résultats obtenus nous permettent de construire la courbe de solubilité.

Solubilité du Cacodylate de Zinc dans l'eau



L'examen de cette courbe montre que la solubilité croît avec la température jusqu'à 25° puis après avoir passé par un maximum décroît brusquement jusqu'aux environs de 35° pour rester sensiblement constante jusqu'à 60° environ, puis augmenter rapidement jusqu'à 100°.

De là on peut déduire que les solubilités relatives aux cacodylates de zinc anhydre et à sept molécules d'eau sont les suivantes :

Température	Sel anhydre	Sel à 7 OH ₂
1°	1 partie dans 2,88 d'eau	1 partie dans 1,82 d'eau
25°	1 — 1,50 —	1 — 0,81 —
64°	1 — 1,98 —	1 — 1,12 —
98°	1 — 1,3 —	1 — 0,68 —

La courbe représentant la solubilité des cacodylates de zinc présente deux points d'inflexion, ce qui montre qu'en solution le sel existe sous différents états :

Sel à 7 OH₂ stable entre 0 et 25°
 Sel à 10 OH₂ — — 25 et 60° environ
 Sel anhydre — au-dessus de 60°

b) *Solubilité dans les dissolvants organiques à la température ordinaire.* — Une certaine quantité de cacodylate à sept molécules d'eau a été agitée et maintenue en contact pendant plusieurs jours avec des dissolvants organiques. Après repos, quelques centimètres cubes de la solution présumée ont été évaporés pour déterminer la présence d'un résidu ou non. Nous avons constaté que ce sel est insoluble dans l'alcool absolu, l'acétone, l'éther, le benzène, le sulfure de carbone, la température du laboratoire étant voisine de $+17^{\circ}$.

II. Etude de la déshydratation du cacodylate de zinc à 7 OH₂.

La courbe de solubilité montrant qu'il y a plusieurs hydrates de cacodylate de zinc, hydrates que nous avons déjà préparés, nous avons essayé de déterminer les conditions de stabilité de ces différents sels; pour cela nous avons réalisé la déshydratation du sel à 7 molécules d'eau dans les conditions suivantes :

1° Déshydratation à la température ordinaire en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations.

Dans ces expériences la température du laboratoire est voisine de $+17^{\circ}$.

Deux prises d'essai sont placées dans un excicateur en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations et pesées de temps en temps jusqu'à poids constant.

Nous avons pu déterminer ainsi la concentration de l'acide sulfurique en équilibre avec les différents hydrates du sel.

Expérience I

L'acide titre 96 0/0 au début de l'essai. Nous constatons rapidement que le sel stable est le sel anhydre.

Expérience II.

Titre initial de l'acide sulfurique.....	72,64	
Titre final — —	72,36	
	I	II
Prise d'essai.....	1,0722	1,0578
Perte d'eau 0/0.....	27,06	27,00

Temps pour atteindre l'équilibre : 4 jours.

La tension de vapeur de l'acide est 0,9 mm. de mercure.

Perte d'eau théorique pour obtenir le sel anhydre : 27,02.

Le sel obtenu dans ces conditions est donc le sel anhydre.

L'analyse confirme les résultats.

Dosage de l'acide cacodylique combiné.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_2AsOO]_2Zn$
Prise d'essai.....	0,5615	0,5431	
Acide cacodylique trouvé.....	0,4498	0,4388	
Acide cacodylique 0/0.....	80,12	80,80	81,41

Dosage de l'arsenic.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_2AsOO]_2Zn$
Prise d'essai.....	0,2000	0,2015	
As trouvé.....	0,0877	0,0896	
As 0/0.....	43,87	43,82	44,24

Expérience III.

Titre initial de l'acide sulfurique.....		66,86
Titre final — —		66,11

Temps pour atteindre l'équilibre : 4 jours.

Au moment où l'équilibre est atteint, la tension de vapeur de cet acide est 1,6 mm. de mercure.

	I	II
Prise d'essai.....	1,0912	0,8266
Perte d'eau 0/0.	27,27	27,23

Où obtient donc encore le sel anhydre ainsi que le montre l'analyse suivante :

Dosage de l'acide cacodylique combiné.

		Calculé pour $[(CH_3)_2AsOO]_2Zn$
Prise d'essai.....	0,515	
Acide cacodylique trouvé.....	0,4416	
Acide cacodylique 0/0.....	81,02	81,41

Dosage de l'arsenic.

Prise d'essai.....	0,2367	
As trouvé.....	0,1037	
As 0/0.....	44,67	44,24

Expérience IV.

Titre initial de l'acide.....	61,07
Titre final —	60,66

Tension de vapeur de l'acide 2,5 mm. de mercure.

Temps pour atteindre l'équilibre : 4 jours.

	I	II
Prise d'essai.....	0,9142	0,8750
Perte d'eau 0/0.....	27,53	27,54

Le sel est encore anhydre ainsi que le montre l'analyse.

Dosage de l'acide cacodylique.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn$
Prise d'essai.....	0,3665	0,3894	
Acide cacodylique trouvé.....	0,2080	0,2925	
Acide cacodylique 0/0.....	81,33	81,40	81,41

Dosage de l'arsenic.

Prise d'essai.....	0,1840	
As trouvé.....	0,0802	
As 0/0.....	43,61	44,24

Expérience V.

Titre initial de l'acide.....	47,754
Titre final —	46,816

Tension de vapeur de l'acide 6,3 mm. de mercure.

Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : 6 jours.

Prise d'essai.....	0,7350
Perte d'eau 0/0.....	23,94

Perte d'eau théorique pour obtenir le sel monohydraté : 23,22.

L'analyse du sel confirme ces résultats.

Dosage de l'acide cacodylique.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn, OH_2$
Prise d'essai.....	0,2510	0,3218	
Acide cacodylique trouvé.....	0,1987	0,2484	
Acide cacodylique 0/0.....	77,93	77,19	77,31

Dosage de l'arsenic.

Prise d'essai.....	0,2588	
As trouvé.....	0,1087	
As 0/0.....	42,02	42,01

Expérience VI.

Titre initial de l'acide.....	29,38
Titre final —	29,18

Tension de vapeur de l'acide : 11 mm. de mercure.

Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : 16 jours.

Perte d'eau 0/0 : 24,05.

Analyse du sel.

Dosage de l'acide cacodylique.

		Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn, OH_2$
Prise d'essai.....	0,6715	
Acide cacodylique trouvé.....	0,5244	
Acide cacodylique 0/0.....	78,09	77,31

Dosage de l'arsenic.

Prise d'essai.....	0,1665	
As trouvé.....	0,0701	
As 0/0.....	42,11	42,01

Expérience VII.

Titre initial de l'acide.....	12,88
Titre final —.....	12,70
Tension de vapeur de l'acide.....	13,5 mm.

Temps nécessaire pour atteindre l'équilibre : 17 jours.

Perte d'eau 0/0 : 1,03.

Analyse du sel.

Dosage de l'arsenic.

	Calculé pour [(CH ₃) ₂ AsOO] ₂ Zn, 7 OH ₂	
Prise d'essai.....	0,4063	
As trouvé.....	0,1312	
As 0/0.....	32,30	32,22

Expérience VIII.

Le sel a été mis dans un excicateur contenant de l'eau; on a constaté que le sel ne variait pas sensiblement de poids.

Au bout de 12 jours, la perte d'eau est 0,20 0/0, ce qui montre que le sel à sept molécules d'eau est stable dans ces conditions.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration en SO ₃ H ₂		Nombre de jours pour atteindre l'équilibre	Tension de vapeur en mm. de Hg	Composition finale du sel	Variation de poids
Initiale	Finale				
72,64	72,36	4	0,9	Anhydre	— 27,00 0/0
66,86	66,11	4	1,6	Anhydre	— 27,23
61,7	60,66	4	2,5	Anhydre	— 27,54
47,75	46,81	6	6,3	1 OH ₂	— 23,94
29,38	29,18	16	11	1 OH ₂	— 21,05
12,88	12,70	17	13,5	7 OH ₂	— 1,03
0,00	0,00	12	14,4	7 OH ₂	— 0,20

L'examen de ce tableau montre entre quelles limites peuvent varier les tensions de vapeur d'eau des atmosphères dans lesquelles les deux hydrates de cacodylate de zinc sont stables à la température ordinaire.

Le sel à sept molécules d'eau est stable dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 15 mm. et 13,5 mm. de mercure. Le sel a un molécule d'eau entre 13 mm. et 5 mm. Au-dessous de 5 mm. de mercure le sel stable est le sel anhydre.

2° *Déshydratation du cacodylate de zinc sous l'influence
d'une élévation de température.*

Ces expériences ont pour but de déterminer la stabilité des deux hydrates du cacodylate de zinc et du sel anhydre en fonction de la température.

I. *Déshydratation à 25°.*

Deux prises d'essai placées dans des boîtes à tare sont mises à l'étuve à 25° et pesées de temps en temps jusqu'à obtention de poids constant. L'équilibre est obtenu après 24 heures et la perte de poids observée est de 23 0/0.

Analysé, le sel correspond au monohydrate.

Dosage de l'acide cacodylique.

		Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn, OH_2$
Prise d'essai.....	0,2610	
Acide cacodylique trouvé.....	0,2012	
Acide cacodylique 0/0.....	77,26	77,31

Dosage de l'arsenic.

Prise d'essai.....	0,1765	
As trouvé.....	0,0731	
As 0/0.....	41,54	42,01

II. *Déshydratation à 30°*

L'équilibre est atteint après 9 heures et la perte observée est 23,12 0/0. Le sel obtenu est encore le sel monohydraté, fait vérifié par un dosage d'acide cacodylique dans ce produit.

Dosage de l'acide cacodylique.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn, OH_2$
Prise d'essai.....	0,4910	0,7295	
Acide cacodylique trouvé..	0,3808	0,5658	
Acide cacodylique 0/0.....	77,58	77,54	77,31

III. *Déshydratation à 39°.*

Après un séjour de six heures dans l'étuve à 39° on observe une perte de poids de 27,18 0/0. Le produit obtenu est soumis à l'analyse.

Dosage de l'acide cacodylique.

	I	II	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Zn$
Prise d'essai.....	0,5558	0,4332	
Acide cacodylique trouvé.....	0,4498	0,3532	
Acide cacodylique 0/0.....	80,94	81,55	81,41

Dosage de l'Arsenic.

Prise d'essai.....	0,1568	
As trouvé.....	0,0690	
As 0/0.....	44,00	44,24

Le sel formé est donc le sel anhydre.

Il résulte de ces expériences que le cacodylate de zinc à 7 OH_2 perd facilement son eau de cristallisation pour donner le monohydrate, sel stable jusqu'à 40° environ. Au-dessus de cette température, le cacodylate anhydre est le seul qui puisse exister.

En résumé, dans l'étude de ces cacodylates de zinc nous avons établi :

1° Quel était le mode de préparation des différents hydrates. A la température ordinaire, le sel cristallisant de sa solution saturée est l'hydrate à 7 OH_2 .

A 50° l'hydrate formé et le sel à 1 OH_2 .

2° Leur solubilité.

La solubilité du cacodylate de zinc à 7 OH_2 croît régulièrement de 0° à 25° , température pour laquelle il y a un maximum. A partir de cette température en solution, ce sel cesse d'exister en donnant le sel monohydraté dont la solubilité décroît jusqu'à 60° environ, puis la solubilité du sel anhydre augmente régulièrement de 60° à 100° .

3° Les conditions de stabilité des différents hydrates et du sel anhydre ont été mise en évidence en cherchant qu'elle était la concentration d'acide sulfurique dont la tension de vapeur d'eau est en équilibre avec la tension de vapeur du sel.

Nous avons pu déterminer que le sel à 7 OH_2 est stable dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 15 mm, et 13,5 mm. de Hg, le sel à 1 OH_2 dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 13 mm. et 5 mm.; le sel anhydre pour des tensions de vapeur inférieures à 5 mm.

4° Les conditions de stabilité des différents hydrates sous l'influence d'une élévation de température.

Dès la température de 25° le sel à 7 OH_2 perd son eau de cristallisation pour donner le sel à 1 OH_2 , ce dernier étant stable jusqu'à 40° , température au-dessus de laquelle on obtient le sel anhydre.

(Laboratoire de Chimie Organique.
de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes.)

N° 62. — Cacodylates de cadmium;

par R. TIOLLAIS, M^{lle} H. PERDREAU et L. BERTHOIS.

(10.1.1939.)

Nous avons étudié antérieurement la préparation d'un certain nombre de composés de l'acide cacodylique, nous nous proposons de décrire ici la préparation et les propriétés physico-chimiques des cacodylates de cadmium.

PRÉPARATION.

Première méthode.

Pour préparer le cacodylate de cadmium les matières premières utilisées sont l'acide cacodylique et l'hydroxyde de cadmium.

Mode opératoire :

30 g. d'acide cacodylique sont mélangés au mortier avec 18 g. d'hydroxyde de cadmium et 400 g. d'eau. Après une heure de contact et d'agitation la solution est filtrée pour séparer l'excès d'hydroxyde de cadmium qui n'a pas réagi.

Le poids de la solution est de 450 g. environ. On abandonne à la cristallisation. Le lendemain des cristaux se sont formés.

Après essorage sur Buchner et séchage sur papier filtre le poids des cristaux est de 15 g.

Les eaux-mères isolées pèsent 430 g. Abandonnées à une nouvelle concentration sous une cloche en présence d'acide sulfurique concentré à la température du laboratoire, environ 15°, elles peuvent donner naissance à une nouvelle quantité de sel.

Le cacodylate de cadmium ainsi préparé se présente sous forme de petites aiguilles groupées radialement, incolores, d'aspect soyeux, facilement solubles dans l'eau en donnant à la température ordinaire une liqueur saturée limpide.

Analyse. — Des échantillons du produit ainsi préparé ont été soigneusement séchés sur papier filtre puis pulvérisés au mortier d'agate pour les débarrasser complètement de leur eau d'interposition.

Nous y avons dosé successivement :

1° L'arsenic total; 2° l'acide cacodylique combiné; 3° le cadmium.

Dosage de l'arsenic.

L'arsenic a été dosé par une méthode précédemment décrite (1).

Arsenic 0/0	trouvé	26,53	26,53	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd \cdot 10 OH_2$	26,45
-------------	--------	-------	-------	---	-------

Dosage de l'acide cacodylique combiné.

L'acide cacodylique est dosé par la méthode acidimétrique ordinaire (2).

Acide cacodylique	tr.	48,73	48,76	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd \cdot 10 OH_2$	48,71
-------------------	-----	-------	-------	---	-------

Dosage du cadmium.

Le cadmium a été dosé par électrolyse en opérant comme il a été dit pour le cacodylate de zinc (3).

Cd	Tr.	19,79	19,85	Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd \cdot 10 OH_2$	19,85
----	-----	-------	-------	---	-------

(1) R. TIOLLAIS et M^{lle} M. HEUDRES, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 (5), 3, 1509.

(2) R. TIOLLAIS, Thèse Pharmacien Sup., Paris, 1933.

(3) R. TIOLLAIS et M^{lle} H. PERDREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), 4, 1896.

Ces résultats nous permettent de conclure que le sel cristallisant de son eau-mère à la température ordinaire est le cacodylate, neutre à 10 molécules d'eau.



Deuxième méthode.

La même quantité d'acide cacodylique et d'hydroxyde de cadmium sont mélangés comme précédemment au mortier avec de l'eau distillée.

La solution, après filtration, au lieu d'être abandonnée en vue de la cristallisation du sel à la température ordinaire est concentrée sous pression réduite à une température de 40° environ jusqu'à apparition de cristaux.

Par refroidissement un sel se dépose et après essorage et séchage on obtient 29 g. de cristaux se présentant en aiguilles enchevêtrées. Ce nouveau sel est soumis à l'analyse. On y dose seulement un des éléments, l'arsenic.

Dosage de l'arsenic.

As tr. 35,37 Calculé pour $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}]_2\text{Cd} \cdot 2\text{OH}_2$, 35,48

Ce résultat nous permet de conclure à l'existence d'un nouvel hydrate, le cacodylate de cadmium à 2 molécules d'eau :



L'eau-mère restant après avoir enlevé cet hydrate à 2OH₂, abandonné sous une cloche à la température ordinaire laisse, au bout d'une dizaine de jours, déposer une nouvelle quantité de cristaux ayant sensiblement le même aspect que les précédents.

Ces cristaux sont soumis à l'analyse.

Dosage de l'arsenic.

As tr. 29,53 29,31 Calculé pour $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}]\text{Cd}, 7\text{OH}_2$, 29,24

Dosage de l'acide cacodylique.

Ac. cacodylique tr. 54,02 53,86 Calculé pour $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOO}]\text{Cd}, 7\text{OH}_2$, 53,84

Ces résultats nous permettent de conclure à la formation d'un troisième hydrate répondant à formule :



PROPRIÉTÉS DES HYDRATES DE CACODYLATES DE CADMIUM.

Solubilités.

A) Dans l'eau distillée.

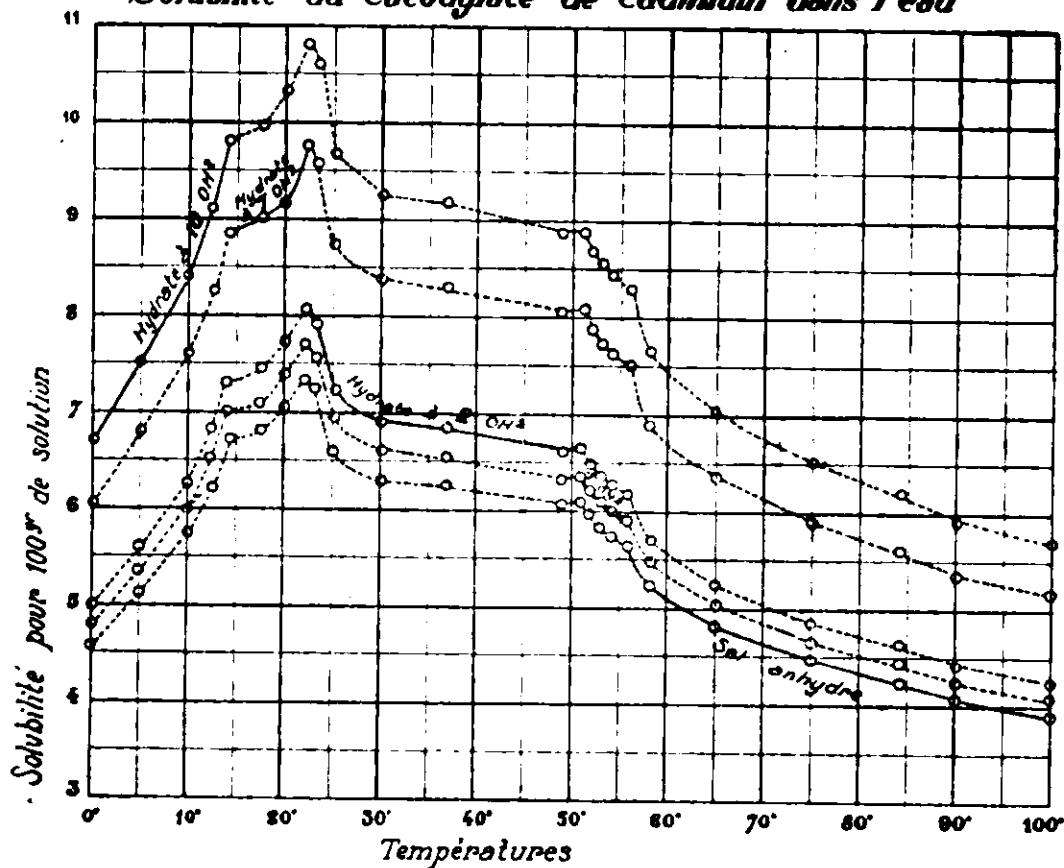
La solubilité a été déterminée comme il a été indiqué à propos du cacodylate de zinc (4).

(4) R. TROLLAIS et M^{lle} PERDREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 631.

Une solution saturée du sel est faite à une température déterminée et mise en présence d'un excès de ce sel. On prélève une partie de la solution surnageant les cristaux et on l'introduit dans un vase préalablement taré. On dose alors l'acide cacodylique par une solution d'acide sulfurique titrée en présence d'hélianthine. Les déterminations ont été effectuées entre 0 et 100°, les résultats sont exprimés pour 100 g. de solution en grammes de sel à 10, 7, 2, 1 molécules d'eau et sel anhydre composés dont nous verrons l'existence plus loin.

Les résultats obtenus nous permettent de construire la courbe de solubilité.

Solubilité du Cacodylate de Cadmium dans l'eau



L'examen de cette courbe montre que la solubilité de l'hydrate à 10 molécules d'eau croît de 0° à 14° température pour laquelle cet hydrate cesse d'exister; puis, à partir de cette température, le sel en solution étant l'hydrate à 7 OH₂, sa solubilité croît jusqu'à 22°. A partir de ce point le sel stable en solution est l'hydrate à 2 molécules d'eau dont la solubilité décroît brusquement jusqu'aux environs de 30° puis se stabilise jusqu'à 51°, température pour laquelle ce sel cesse à son tour d'exister. De 51° à 56° le sel stable en solution est l'hydrate à 1 molécule d'eau dont la solubilité décroît avec la température. De 56° à 100° le sel stable est le sel anhydre dont la solubilité décroît également régulièrement avec l'augmentation de température.

*B) Solubilité dans les dissolvants organiques
à la température ordinaire.*

Le cacodylate de cadmium à 10 molécules d'eau est très peu soluble dans l'alcool absolu, l'éther; il est insoluble dans le benzène, l'acétone, le sulfure de carbone et le tétrachlorure de carbone.

Etude de la déshydratation du cacodylate de cadmium cristallisé.

En vue de préciser l'existence et les conditions de stabilité des différents hydrates de cacodylate de cadmium, nous avons effectué l'étude systématique de la déshydratation du sel à 10 molécules d'eau dans les conditions suivantes.

*A) Déshydratation à la température et à la pression ordinaire
en présence d'acide sulfurique à différentes concentrations.*

Nous avons entrepris cette série d'expériences en vue de déterminer la concentration de l'acide sulfurique en équilibre à la température ordinaire avec les différents hydrates du sel.

Dans toutes ces expériences deux prises d'essai sont placées dans des dessiccateurs contenant de l'acide sulfurique de concentration connue puis pesées de temps à autre jusqu'à poids constant.

La vitesse et la limite de la déshydratation varient avec la concentration de l'acide, la température restant voisine de $+ 17^{\circ}$.

Expérience I.

Titre initial de l'acide	97,06	Titre final	95,72
Temps pour atteindre l'équilibre : 18 jours.			
Perte d'eau 0/0	31,03		31,23

Une perte de poids de 31,78 0/0 conduit au sel anhydre.

On peut donc conclure qu'en présence d'acide sulfurique concentré le cacodylate de cadmium à 10 molécules d'eau perd la totalité de son eau de cristallisation ainsi que le montre les analyses suivantes effectuées sur les 2 échantillons ainsi obtenus.

Dosage de l'arsenic.

As tr.	38,76	Calculé pour $[(CH_3)_2AsOO]_4Cd$	38,79
--------	-------	-----------------------------------	-------

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr.	71,35	calc.	71,41
-----------------------	-------	-------	-------

Expérience II.

Titre initial de l'acide	85,82	Titre final	83,22
Temps pour atteindre l'équilibre : 18 jours.			
Perte d'eau 0/0	27,44		27,72

La tension de la vapeur de l'acide est 0,1 mm. de Hg. Une perte de poids de 28,61 0/0 conduit au sel à une molécule d'eau.

On peut donc conclure qu'en présence d'acide sulfurique à 83,22 le sel stable est le sel à 1 OH₂.

Ce résultat est confirmé par l'analyse suivante :

Dosage de As.

As tr. 37,11 Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd, OH_2$ 37,06

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 67,83 calc. 68,23

Expérience III.

Titre initial de l'acide 68,77 Titre final 68,49

Temps pour atteindre l'équilibre : 8 jours.

Perte d'eau 0/0 25,20 25,20

La tension de vapeur de l'acide est 1,3 mm. de Hg. Une perte de poids de 25,43 0/0 conduit au sel à deux molécules d'eau.

On peut donc conclure qu'en présence d'acide sulfurique à 68,49 le sel stable est le sel à 2 OH₂.

Ce résultat est confirmé par l'analyse :

Dosage de l'As.

As tr. 35,38 Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd, 2OH_2$ 35,48

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 65,49 calc. 65,32

Expérience IV.

Titre initial de l'acide 56,28 Titre final 56,09

Temps pour atteindre l'équilibre : 7 jours.

Perte d'eau 0/0 24,24 24,53

La tension de vapeur de l'acide est 3,7 mm. de Hg.

Dans ces conditions le sel obtenu est encore le sel à 2 molécules d'eau ainsi que le montre l'analyse suivante :

Dosage de l'arsenic.

As tr. 35,48 Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd, 2OH_2$ 35,48

Dosage de l'acide cacodylique.

Ac. cacodylique tr. 65,48 calc. 65,32

Expérience V.

Titre initial de l'acide 43,89 Titre final 43,27

Le sel obtenu dans ces conditions est encore l'hydrate à 2 molécules d'eau.

Nombre de jours nécessaires pour atteindre l'équilibre : 8 jours.

Analyse du sel.

Dosage de l'arsenic.

As tr. 35,43 calc. 35,48

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 65,02 calc. 65,32

Expérience VI.

Titre initial de l'acide 31,80 Titre final 31,49

Le sel obtenu est encore le sel à 2 molécules d'eau.

Nombre de jours nécessaires pour atteindre l'équilibre 8 jours.

Analyse. — Dosage de l'arsenic.

As tr. 33,49

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 64,94

Expérience VII.

Titre initial de l'acide 22,07 Titre final 22,03

Le sel obtenu est encore le sel à 2 molécules d'eau.

Nombre de jours nécessaires pour atteindre l'équilibre : 13 jours.

Analyse du sel. — Dosage de l'arsenic.

As tr. 33,44

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide tr. 63,28

Expérience VIII.

Titre initial de l'acide 17,00 Titre final 16,90

Temps pour atteindre l'équilibre : 17 jours.

Perte d'eau 0/0 tr. 9,96 10,51

Le passage du sel à 10 molécules d'eau au sel à 7 s'effectue par une perte d'eau de 10,54 0/0.

Analyse du sel. — Dosage de l'acide cacodylique.Acide cacodylique tr. 53,86 53,82 Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd, 7OH_2$ 53,84

En présence d'acide sulfurique à 16,90 0/0, le sel stable est l'hydrate à $7OH_2$.

Expérience IX.

Titre initial de l'acide 12,68 Titre final 12,63

Temps pour atteindre l'équilibre : 26 jours.

Perte d'eau trouvée 0,1 0,3 négligeable.

Dans ces conditions le sel à 10 molécules d'eau est stable ainsi que l'a montré l'analyse.

Expérience X.

En présence d'acide sulfurique à 8,35 0/0 on a observé la même stabilité du sel à $10OH_2$.

Expérience XI.

Titre initial de l'acide sulfurique, 5,25.

Deux prises d'essai mises en présence de cet acide augmentent

peu à peu de poids, au bout de 11 jours l'expérience a été arrêtée le sel étant en partie liquéfié.

Il n'y a donc pas d'hydrate de cacodylate de Cd renfermant plus de 10 molécules d'eau à la température ordinaire.

Le tableau suivant donne les principaux résultats obtenus dans les expériences décrites ci-dessus.

Concentration en SO_4H_2		Nombre de jours pour atteindre l'équilibre	Tension de vapeur en mm. de mercure	Composition finale du sel	Variation de poids
Initiale	Finale				
97,06	95,72	18 jours	< 0,1	anhydre	31,23
85,82	83,22	18 —	0,1	1 OH_2	27,72
68,77	68,49	8 —	1,3	2 OH_2	25,43
56,28	56,09	7 —	3,7	2 OH_2	24,53
43,89	43,27	8 —	7,2	2 OH_2	—
31,80	31,49	8 —	10,8	2 OH_2	—
22,07	22,03	15 —	12,7	7 OH_2	—
17,00	16,90	17 —	13,3	7 OH_2	10,51
12,68	12,65	26 —	13,6	10 OH_2	0,60
8,43	8,35	18 —	13,9	10 OH_2	0,00
5,25	le sel se liquéfie		14		

L'examen de ce tableau montre entre quelles limites peuvent varier les tensions de vapeur d'eau des atmosphères dans lesquelles les différents hydrates de cacodylate de cadmium sont stables à la température ordinaire.

Le sel à 10 molécules d'eau est stable dans des atmosphères dont la tension de vapeur d'eau est comprise entre 13,3 mm. de Hg et 13,9 mm. de Hg.

Le sel à 7 OH_2 entre 12,7 mm. et 13,3 mm.

L'hydrate à 2 OH_2 entre 0,1 mm. environ et 12,7 mm.

Le sel à 1 OH_2 entre 0,1 mm. et 1 mm. environ.

Le sel anhydre pour une tension < 0,1 mm.

Déshydratation du cacodylate de cadmium sous l'influence d'une élévation de température.

Le but poursuivi dans ce groupe d'expériences consiste à établir la stabilité des hydrates du cacodylate de cadmium par intervention d'une élévation de température, le chauffage du sel étant effectué à l'étuve.

I. — Déshydratation à 40°.

Deux prises d'essai placées dans des cristallisoirs rodés et bouchant à l'émeri sont mises à l'étuve à 40° et pesées de temps en temps. On constate que le sel à 10 OH_2 se déshydrate.

L'équilibre est obtenu après 8 jours.

Analysé le sel correspond au bihydrate.

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 65,04

Calculé pour $[(\text{CH}_3)_2\text{AsGO}]^2\text{Cd}, 2\text{OH}_2$ 65,32

Dosage de l'arsenic.

As tr. 35,34

calc. 35,48

II. — *Déshydratation à 48°.*

L'équilibre est atteint après 7 jours.

La perte observée est 28,60 0/0.

Le sel obtenu est le sel monohydraté ainsi que le montre le dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 68,01 Calc. pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd \cdot OH_2$ 68,23

III. — *Déshydratation à 50°.*

L'équilibre est obtenu après 11 jours.

La perte de poids observée est 31,54 0/0.

Le sel obtenu est le sel anhydre.

Analyse du sel. — Dosage de l'acide cacodylique.

As trouvé 71,19 calculé 71,41

A la suite ces essais nous avons laissé une certaine quantité de cacodylate de cadmium à la température de 16°, à l'air libre nous avons constaté qu'il se déshydratait et était transformé au bout de 8 jours en sel à 2 molécules d'eau.

Le sel a été analysé.

Dosage de l'acide cacodylique.

Acide cacodylique tr. 64,94 Calculé pour $[(CH_3)_3AsOO]_2Cd \cdot 2OH_2$ 65,32

Dosage de l'arsenic.

As trouvé 35,45 calc. 35,48

Eu résumé :

Dans ces expériences nous avons décrit :

1° Le mode de préparation des hydrates de cacodylate de Cd à 10, 7 et 2 molécules d'eau.

2° Nous avons pu isoler en outre un hydrate à une molécule d'eau et le sel anhydre et établir la solubilité de ces différents sels dans l'eau et quelques dissolvants organiques.

3° Nous avons déterminé les conditions de stabilité de ces sels à la température ordinaire dans des atmosphères, dont la tension de vapeur d'eau varie de 0,1 mm. à 13,9 mm. de Hg.

4° Les conditions de stabilité en fonction d'une élévation de température.

(Laboratoire de Chimie organique
de l'Ecole de Médecine et de Pharmacie de Rennes.)

**N° 63. — Sur les produits d'hydrolyse des esters
de la choline ;**

par Ernest KAHANE et M^{lle} Geneviève ROUSSEAU.

(18.12.1938.)

Suivant les conditions de leur hydrolyse, les esters de la choline peuvent donner naissance à la base alcoolique ou à la base éthylénique, c'est-à-dire à la choline ou à la neurine. Les conditions de formation de l'une ou l'autre des deux substances n'ont pas été définies avec assez de netteté jusqu'ici.

Nous avons effectué l'hydrolyse de divers esters organiques et minéraux de la choline en milieu acide ou alcalin et nous avons recherché la nature du produit formé.

La choline, $^+N(CH_3)_3CH_2.CH_2OH$, et la neurine, $^+N(CH_3)_3CH=CH_2$ ont été fréquemment confondues (1). Elles ne peuvent pas être identifiées facilement par la caractérisation de la fonction alcool ou celle de la double liaison : l'acétylation quantitative de la choline est incertaine et ne peut pas être appliquée à la choline dissoute dans un grand volume d'eau ou mélangée à une quantité importante de substances étrangères ; la double liaison de la neurine est masquée à ses réactifs habituels et ne fixe pratiquement ni brome, ni iode.

Les méthodes que nous avons appliquées à l'étude des produits d'hydrolyse des esters de la choline sont : 1° la précipitation et la calcination du phosphotungstate [E. et M. Kahane (2)] ; 2° l'oxydation manganométrique [Lintzel et Fomin (3), Kahane (4)] ; 3° le dosage de la triméthylamine formée aux dépens de la neurine dans cette oxydation.

Nous avons recherché, parmi les produits d'hydrolyse, non seulement la choline et la neurine, mais l'éther-oxyde dicholinique, de formule : $^+N(CH_3)_3CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2(CH_3)_3N^+$, dont nous soupçonnions la présence et que nous avons préparé par voie de synthèse.

Les substances dont l'hydrolyse a été étudiée sont des esters organiques : acétique, palmitique, benzolique et monochloracétique, et des esters minéraux : chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique et nitrique, de la choline. L'identité et la pureté de chacun de ces produits ont été déterminées par incinération du phosphotungstate [E. et M. Kahane (2)].

Préparation des produits étudiés.

Chlorhydrate de choline. — $(C_5H_{14}ONCl)$. Condensation de la chlorhydrine du glycol et de la triméthylamine, recristallisation

par addition d'éther à la solution alcoolique. Cendres du phosphotungstate : 89,70 (calc. 89,74).

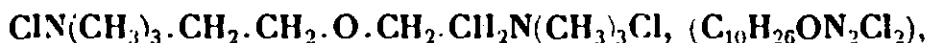
Nous avons également utilisé le *perchlorate de choline* ($C_5H_{14}O_5NCl$) qu'il est particulièrement facile de préparer par double décomposition du chlorhydrate de choline et de ClO_4Na dans l'alcool absolu bouillant. $ClNa$ précipité est séparé. Le perchlorate de choline se dépose par refroidissement. Il est recristallisé dans l'alcool chaud. F. 273°. Cendres du phosphotungstate : 89,58 (calc. 89,74).

Perchlorate de neurine. — ($C_5H_{12}O_4NCl$). Hydrolyse alcaline brutale du bromure de bromocholine en milieu alcoolique [Renshaw et Ware (5)]. addition d'acide perchlorique et recristallisation dans l'alcool bouillant. R^t : 75 0/0. N (Kjeldahl) : 7,68–7,66 0/0 (calc. 7,55 0/0). Cendres du phosphotungstate (*) : 91,38 à 91,30 (calc. 91,29).

Ether-oxyde dicholinique. — Ce produit a été préparé par Ewins (6) à partir de l'éther β, β' -diiodé. Nous l'avons préparé à partir du diéthylène-glycol. 1° *Dichlorhydrine du diéthylène-glycol*, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$, ($C_4H_8OCl_2$), par action de 2 molécules de chlorure de thionyle sur 1 molécule de diéthylène-glycol. Eb₂₃ : 82-83°. (R^t 72 0/0). Cl 0/0 (Baubigny) 48,3 (calc. 49,5). 2° *Chlorure de β -chloro-éthoxy-éthyl-triméthylammonium* :



par condensation de cette dichlorhydrine (1 molécule) avec 2 molécules de triméthylamine (8 jours à 37° en ampoule scellée); lavé à l'éther anhydre (R^t 61 0/0). Cristaux blancs hygroscopiques. Cl minéral 0/0 (Mohr) 17,7 (calc. 17,6). Cendres du phosphotungstate : 81,8 0/0 (calc. 84,77). Le chlore organique est très lentement libéré par hydrolyse alcaline. 3° *Dichlorhydrate de l'éther-oxyde dicholinique* :



par action sur le sel précédent de la quantité théorique de triméthylamine dans l'alcool absolu, en ampoule scellée à 100°, pendant 2 heures. Cristaux blancs peu hygroscopiques, purifiés par lavage à l'alcool absolu dans lequel ils sont peu solubles, ne fondant pas à 280°. (R^t 69 0/0). Cl 0/0 26,7 (Charpentier-Volhard) (calc. 27,2). Cendres du phosphotungstate : 90,25 0/0 (calc. 90,51 0/0). 4° *Diperchlorate de l'éther-oxyde dicholinique*, ($C_{10}H_{26}O_9N_2Cl_2$), par action de ClO_4H sur la solution du chlorhydrate dans l'alcool absolu chaud. Le précipité est lavé à l'alcool absolu. Cristaux blancs ne fondant pas à 310°. (R^t 75 0/0). N 0/0 (Kjeldahl) : 7,11 (calc. 7,20) : cendres du phosphotungstate : 90,47 0/0 (calc. 90,51).

Chlorhydrate d'acétylcholine. — ($C_7H_{16}O_2NCl$). Nous avons utilisé le produit des laboratoires Lematte et Boinot. Cl 0/0 (Charpentier-Volhard) : 19,8 (calc. 19,6). N 0/0 (Kjeldahl) : 7,58 (calc. 7,72). Acide

(*) Le phosphotungstate de neurine est extrêmement peu soluble, et passe souvent à l'état colloïdal.

acétique 0/0 (saponification) : 32,5 (calc. 33,1). Cendres du phosphotungstate 0/0 : 86,45 (calc. 86,33).

Perchlorate de palmitylcholine. — ($C_{21}H_{44}O_6NCl$). Par action à chaud d'un léger excès de chlorure de palmityle sur le chlorhydrate de choline, en présence de toluène, puis addition de ClO_4H . Le sel précipité est recristallisé dans l'alcool, puis par dissolution dans C_6H_6 et précipitation par l'éther. N 0/0 (Kjeldahl) : 3,14 (calc. 3,16). Acide palmitique 0/0 (saponification) 56,0 (calc. 58,0). *L'iodhydrate de palmitylcholine* a été préparé par Fourneau et Page (7).

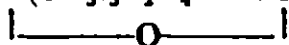
Perchlorate de benzoylcholine. — ($C_{12}H_{18}O_6NCl$). Préparé par action du chlorure de benzoyle et de la soude sur le chlorhydrate de choline, addition de ClO_4H , lavage du précipité à l'éther, recristallisation dans l'eau bouillante. F. 200°. N 0/0 (Kjeldahl) : 4,34 (calc. 4,55). Acide benzoïque combiné 0/0 (saponification) : 38,8 (calc. 39,7). Cendres du phosphotungstate 0/0 : 80,7 (calc. 80,11).

Perchlorate de chloracétylcholine. — ($C_7H_{15}O_6NCl_2$). Par action au bain de sable d'un excès d'anhydride chloracétique sur le chlorhydrate de choline, puis addition d'un léger excès d'acide perchlorique et d'éther. Le précipité cristallin est recristallisé dans l'alcool à 95° bouillant. R^t 72 0/0. F. 97°. N 0/0 (Kjeldahl) 5,11-5,21 (calc. 5,00). Cl total 0/0 (Sabetay-Bléger) 24,1-24,2 (calc. 25,3). Cendres du phosphotungstate 0/0 : 84,10-83,45 (calc. 83,70).

Perchlorate de chlorocholine — ($C_5H_{13}O_4NCl_2$). C'est le produit normal de la réaction de certains chlorures d'acides comme le chlorure de phosphoryle ou le chlorure de benzènesulfonyle sur la choline. Nous l'avons préparé par condensation du chlorure d'éthylène avec la triméthylamine [Schmidt (8), Fränkel et Nussbaum (9)], reprise par l'alcool, addition de ClO_4H et recristallisation dans l'alcool à 95°. C'est un sel blanc, non hygroscopique. N 0/0 (Kjeldahl) 6,27 (calc. 6,30). HCl combiné 0/0 (saponification) : 16,4 (calc. 16,5). Cendres du phosphotungstate 0/0 : 88,00 (calc. 88,10).

Perchlorate de bromocholine. — ($C_5H_{13}O_4NClBr$). Par condensation du bromure d'éthylène avec la triméthylamine, précipitation par addition de ClO_4H à la solution alcoolique et recristallisation dans l'alcool. F. 210°. N 0/0 (Kjeldahl) : 5,18 (calc. 5,25). Br 0/0 (Charpentier-Volhard, après saponification) : 30,2 (calc. 30,18). Cendres du phosphotungstate 0/0 : 84,8 (calc. 84,71).

Ester sulfurique de la choline. — ($C_5H_{13}O_4NS$). Ce produit, de formule cyclique, $N(CH_3)_3C_2H_4-O-SO_2$, et qui a les propriétés d'une



bétaïne, prend naissance à chaud dans l'action d'un excès d'acide sulfurique concentré sur le chlorhydrate de choline [Schmidt (10)]. Recristallisé dans l'eau bouillante. N 0/0 (Kjeldahl) : 7,70 (calc. 7,65). SO_4H_2 0/0 (SO_4Ba après saponification) 25,5-25,7 (calc. 26,8).

Perchlorate de l'ester nitrique de la choline. — ($C_5H_{13}O_7N_2Cl$). Une certaine confusion règne dans la question des esters nitrique et nitreux de la choline, dont les conditions de préparation n'ont pas toujours été suffisamment définies et dont l'histoire chimique et physiologique est mêlée à celle de la muscarine.

L'ester nitrique de la choline est habituellement préparé par

action au bain-marie de l'acide nitrique sur les sels de choline (*). On obtient de la sorte un mélange [Weinhagen (12), Guth (13)] dont le principal constituant paraît être effectivement l'ester nitrique de la choline. Une difficulté d'identification résulte du fait que, dans l'hydrolyse de cet ester, il se forme une quantité appréciable d'acide nitreux, comme on peut s'en rendre compte par l'action sur l'iodure de potassium acidifié.

Pour nous assurer de l'identité de l'ester ainsi formé, nous avons préparé l'ester nitrique de la choline par deux autres voies : 1° action d'un mélange d'anhydride acétique et d'acide nitrique absolu, exempt de produits nitrés inférieurs, sur le nitrate de choline dissous dans l'acide acétique (**); 2° double décomposition entre la bromocholine et le nitrate d'argent. Le produit de la réaction a été isolé sous la forme du perchlorate, du chloraurate et du chloroplatinate (F. 227°), relativement peu solubles. Ils sont en tous points identiques au produit préparé par la méthode habituelle de nitration de la choline au bain-marie (tableau 1).

TABLEAU I.

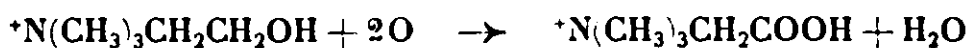
Analyse de l'ester nitrique de la choline.

Préparation	F du perchlorate	F du chloraurate	N nitrique 0/0 du perchlorate (Dewarda)	Cendres 0/0 du phosphotungstate
Nitration à chaud.....	187*	136*	5,48	86,1
— froid.....	187	—	—	86,15
Action de NO ₃ Ag sur la bromocholine.....	183	133	—	86,3
	185-186 (Hofmann et Hobold, 14)	133 (Guth, 13)	5,63 (calculé)	86,1 (Calculé)

Oxydation permanganique.

Les conditions que nous avons adoptées [Kahane (4)] sont les suivantes : action d'un large excès de permanganate en présence de 5 0/0 d'acide sulfurique pendant 24 h. à la température du laboratoire. L'excès de permanganate est titré par l'acide oxalique.

Choline. — L'étude de l'oxydation permanganique de la choline a déjà été faite [Lintzel et Fomin (3)]. La choline consomme sensiblement 2 atomes d'oxygène pour se transformer en bétaine :



(*) Contrairement aux autres sels de la choline, le chloroplatinate donne dans ces conditions l'ester nitreux de la choline [Ewins (11)], dont le chloraurate fond à 256°. Nous n'avons pu répéter avec certitude cette préparation, et nous n'avons pu préparer l'ester nitreux de la choline ni par action de la bromocholine sur les nitrites de sodium ou d'argent, ni par action du peroxyde d'azote ou du perchlorate de nitrosyle sur le perchlorate de choline. Il se forme toujours des mélanges dans lesquels domine l'ester nitrique.

(**) Nous remercions M. Brissot, du Laboratoire des Poudres, qui a bien voulu nous faire profiter de sa précieuse expérience des questions de nitration et nous aider dans cette dernière préparation.

Il ne se forme aucune trace de triméthylamine, comme on s'en assure par alcalinisation et distillation.

Neurine. — Dans les mêmes conditions, l'oxydation est beaucoup plus profonde et détruit complètement la chaîne latérale :



La quantité d'oxygène consommée est donc de 5 atomes par molécule de neurine. Il se forme de la triméthylamine, et le liquide alcalinisé donne lieu, par distillation, au dégagement quantitatif de l'azote organique, qu'il est facile de titrer en présence de rouge de méthyle.

Ether-oxyde dicholinique. — Ce corps n'est pas oxydé quantitativement dans les conditions décrites plus haut. En opérant en présence de SO_4H_2 à 10 p. 100, il y a absorption progressive de 2 atomes O par demi-molécule d'éther-oxyde dicholinique. Au bout de 15 jours, il y a transformation complète en bétaine, qui est identifiée sous forme d'éthylester de la bétaine (cendres du phosphotungstate : trouvé 86,7 0/0 : calc. 86,33 0/0) après des reprises successives à l'alcool suivies d'évaporations. Il n'apparaît que des traces infimes de triméthylamine dans cette oxydation.

Esters. — Les esters étudiés ne sont oxydés que dans la mesure où ils sont hydrolysés par leur contact avec la liqueur permanganique acide.

TABLEAU II.

Oxydation permanganique des substances choliniques

Substance	Poids en mg.	Dosage de l'oxygène		Dosage de la triméthylamine	
		cm ³ MnO ₄ K 0,1 n utilisés	Atomes O par molécule	cm ³ SO ₄ H ₂ 0,1 n utilisés	molécules N(CH ₃) ₃ par molécule
Perchlorate de choline	{ 71,3	13,3	1,90	0	0
	{ 71,3	11,8	1,68	0	0
Perchlorate de neurine	{ 21,2	13,5	5,7	1,09	0,93
	{ 21,2	12,55	5,5	1,13	0,99
Phosphotungstate de neurine (1)	{ 136,4	15,47	5,9		
	{ 217,3	18,39	4,4		
	{ 158,5	13,30	4,5		
	{ 188,3	18,14	5,0		
Perchlorate de l'éther-oxyde dicholinique (2)	{ 131,0	6,47	0,47	0,20	0,03
	{ 100,2	5,85	0,56	0,07	0,01
	{ 137,1 (3)	23,90	1,70	0,35	0,05
	{ 126,1 (3)	22,20	1,74	—	—
	{ 121,3 (4)	26,44	2,10	0,35	0,05

(1) Après traitement de la suspension aqueuse par l'eau de baryte.

(2) Les résultats sont rapportés à l'équivalent de base, c'est-à-dire à la demi-molécule.

(3) 3 jours d'oxydation.

(4) 15 jours d'oxydation.

L'oxydation permanganique permet donc d'estimer si la substance obtenue après hydrolyse est de la choline, de la neurine ou l'éther-oxyde, et de faire cette estimation par deux méthodes indépendantes : d'une part, le titrage en retour de l'excès de permanganate ; d'autre part, après alcalinisation, la distillation et le

titrage acidimétrique de la triméthylamine formée. Sauf exceptions, les résultats s'interprètent facilement. En cas de doute, la précipitation et l'incinération du phosphotungstate fournissent un caractère supplémentaire.

TABLEAU III.

Caractères analytiques des substances choliniques

Substance	Oxydation permanganique		Cendres du phosphotungstate 0/0
	Atomes O consommés	Molécule triméthylamine formée	
Esters non hydrolysés.....	0	0	—
Ether-oxyde dicholinique..	0,5 à 1 environ	traces	90,51
Choline.....	1,7 à 2	0	89,74
Neurine	5	1	91,27

Etude de l'hydrolyse.

Hydrolyse acide. — 100 mg. environ de substance sont dissous dans 20 cm³ de ClH à 10 p. 100, et la solution est maintenue à l'ébullition pendant 15 minutes. L'hydrolyse est généralement totale.

Hydrolyse alcaline. — 100 mg. environ de substance sont dissous dans 20 cm³ de HONa à 4 p. 1000, et la solution est portée à l'ébullition pendant 15 min. à 10 h., le temps nécessaire pour une hydrolyse complète étant déterminé dans une expérience préalable.

Attaque acide et alcaline des substances choliniques. — Bien qu'il soit établi que la choline et la neurine ne subissent pas de transformation sous l'action modérée des réactifs acides et alcalins, nous avons étudié l'oxydation permanganique de ces substances après attaque acide et alcaline. Nous avons fait la même étude pour l'éther-oxyde dicholinique.

Nous avons ainsi observé que les trois substances dont nous recherchions la formation au cours de l'hydrolyse des esters sont stables dans les conditions de cette hydrolyse. Nous avons pu appliquer l'oxydation permanganique aux produits d'hydrolyse acide et alcaline de 8 esters énumérés ci-dessus, en considérant que la substance formée ne subissait pas d'altération secondaire.

Les résultats obtenus sont réunis sous la forme des tableaux IV et V. (Voir page suivante).

On peut en tirer les *conclusions* suivantes :

1° La choline, la neurine et l'éther-oxyde dicholinique ne sont attaqués, dans les conditions de nos expériences, ni en milieu acide, ni en milieu alcalin (*). Nous n'avons pas observé de déshydratation de la choline, ni d'hydratation de la neurine. Le passage direct de la choline à la neurine ou le passage inverse, qui ont été

(*) Pour l'éther-oxyde, dont les propriétés étaient peu connues, nous avons étudié l'attaque à l'ébullition par ClH et HONa concentrés et nous n'avons observé aucune modification. Comme la choline et la neurine, c'est donc un corps très robuste.

TABLÉAU IV.
Hydrolyse acide

Substance	Prise d'essai en mg.	Cendres du phosphotungstate	Oxydation permanganique	
			cm ³ MnO ₄ K 0,1 N	Atomes O par mol.
Perchl. de choline.....	117,3	89,82	21	1,82
	89,4	89,57	17,1	1,95
Perchl. neurine.....	100,0	91,42	53,9	5,0
	100,0	91,39	49,6	4,6
Perchl. de l'éther oxyde dicholinique...	128,1	90,55	8,1	0,60
	125,1	90,35	12,6	0,97
Chlor. acétylcholine.....	114,7	89,67	22	1,73
Perchl. palmitylcholine.....	104,0	89,5	13,9	1,77
Perchl. benzoylcholine.....	126,0	89,8	—	—
Perchl. chloracétylcholine.....	124,0	89,7	—	—
Perchl. chlorocholine (*).....	—	—	—	—
Perchl. bromocholine.....	183,6	89,69	26,3	1,91
Ester sulfurique de la choline.....	131,4	89,62	23,3	1,62
Perchl. de l'ester nitrique de la choline.	81,2	89,55	—	—

(*) Attaque extrêmement lente, inachevée après 50 h. à 100°.

TABLÉAU V.
Attaque alcaline

Substance	Prise d'essai en mg.	Conditions d'attaque	Cendres du phospho- tungstate	Oxydation permanganique			
				cm ³ MnO ₄ K 0,1 N	At. O par mol.	Dosage N(CH ₃) ₃ cm ³ SO ₄ H ₂ 0,1 N	N(CH ₃) ₃ par mol.
Perchl. choline.....	61,4	1 h. 100°	89,64	11,2	1,86	traces	traces
Perchl. neurine.....	32,9	—	91,38	18,8	5,3	1,72	0,97
Perchl. éther-oxyde di- cholinique.....	100,1	1/2 h. 100°	90,4	4,91	0,47	traces	traces
	48,7	2 h. 1/2 100°	90,1	4,49	0,87	—	—
Chlorure acétylcholine...	100	1/2 h. 100°	89,66	—	—	—	—
Perchl. palmitylcholine.	100	15 h. 100°	89,52	9,33	1,95	—	—
Perchl. benzoylcholine..	100	1/2 h. 100°	89,78	—	—	—	—
Perchl. chloracétylchol..	100	—	89,55	—	—	—	—
Perchlor. bromocholine..	118	1/2 min. 100°	91,24	45,55	5,15	4,36	0,99
	52,9	17 h. 25°	—	19,47	4,96	1,97	1,00
Perchl. chlorocholine....	84,8	15 min. 100°	91,25	38,8	5,05	3,85	1,00
	84,8	45 jours 25°	—	41,1	5,35	3,85	1,00
Perchl. ester sulfurique de la choline.....	105,2	10 h. 100°	91,53	58,55	5,0	5,84	1,00
Perchl. ester nitrique....	100,4	1/4 h. 100°	90,88	36,4	4,44	3,12	0,77

soupçonnés et annoncés par différents auteurs, et la transition par l'éther-oxyde, ne paraissent pas avoir lien au cours des attaques acides ou alcalines.

2° Le produit de l'hydrolyse acide des esters de la choline étudiés présente uniformément les caractères de la choline. Les cendres du phosphotungstate sont comprises entre 89,40 et 89,76 0/0 et se rapprochent du chiffre calculé pour le phosphotungstate de choline : 89,74 0/0. La quantité d'oxygène consommée est de 1,5 à 2 atomes par molécule de base comme pour la choline, alors qu'elle serait de 5 pour la neurine, et de 0,5 à 1 pour l'oxyde dicholinique. Enfin, plusieurs des expériences d'oxydation permanganique ont été complétées par une distillation alcaline, avec un résultat négatif, ce

qui exclut l'hypothèse de la présence d'une petite quantité de neurine.

3° L'hydrolyse alcaline donne des résultats différents pour les deux groupes d'esters : organiques et minéraux. Les esters organiques fournissent sans ambiguïté le même produit que par l'hydrolyse acide. Aux dépens des esters minéraux, il se forme une base dont le phosphotungstate (91,07 à 91,53 0/0 de cendres) ressemble à celui de la neurine (91,29 0/0). L'identification est complétée par l'oxydation permanganique : chaque molécule absorbe 4,9 à 5,4 comme le fait la molécule de neurine (*), et par le dosage de la triméthylamine formée, qui a été trouvée de 0,95 à 1,02 par molécule.

En faisant varier les conditions de l'hydrolyse, nous avons retrouvé les mêmes résultats que ci-dessus. L'hydrolyse de la bromocholine par la soude à froid, en 17 h., à l'ébullition en 1/2 min., par l'eau de baryte, par la potasse alcoolique, fournit quantitativement de la neurine. Les mêmes résultats sont obtenus avec la chlorocholine et l'ester sulfurique de la choline.

L'hydrolyse alcaline de l'ester sulfurique de la choline étant lente (10 h. à l'ébullition), il a été possible d'étudier progressivement les produits formés : le rapport de l'oxygène consommé à la triméthylamine formée reste voisin de 5, ce qui montre qu'il se forme régulièrement de la neurine, d'un bout à l'autre de l'opération. La même expérience a été faite sur la chlorocholine.

L'hydrolyse de la bromocholine en milieux tamponnés a donné des mélanges de neurine et de choline. La proportion de neurine est de 92 0/0 à p_H 8, de 75 0/0 à p_H 7, de 54 0/0 à p_H 6, de 6 0/0 à p_H 4.

4° En aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence, au terme ou au cours de ces hydrolyses, la présence de l'éther-oxyde dicholinique.

En résumé, nos expériences mettent en évidence, d'une façon particulièrement nette, une différence dans l'hydrolyse alcaline des esters minéraux et des esters organiques d'un même alcool, et une analogie dans leur hydrolyse acide.

La neurine se forme seule dans l'hydrolyse alcaline des esters minéraux de la choline. La choline se forme seule dans l'hydrolyse alcaline des esters organiques et dans l'hydrolyse acide de tous les esters.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) E. KAHANE, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1937, **19**, 205-233. — E. KAHANE et Jeanne LÉVY, *Biochimie de la choline et de ses dérivés*, Fasc. 1 : Choline. Neurine. 61 p. Actualités Scientifiques et Industrielles, Hermann et C^o, édit., Paris, 1938

(2) E. KAHANE et M^{me} M. KAHANE, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 557-567 et 1936, **3**, 621-625.

(*) L'ester nitrique donne des résultats moins nets que les autres produits (cendres du phosphotungstate 90,7 0/0. Consommation d'oxygène par molécule dans l'oxydation permanganique : 4 atomes). Les différences sont peut-être dues à une oxydation partielle de la chaîne latérale aux dépens de l'acide nitrique.

- (3) W. LINTZEL et S. FOMIN, *Biochem. Z.*, 1931, **238**, 438-451.
 (4) E. KAHANE, *Bail. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 717-727.
 (5) H. R. RENSHAW et J. C. WARE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2989-2995.
 (6) A. J. EWINS, *Biochem. J.*, 1914, **8**, 366-373.
 (7) FOUHNEAU et PAGE, *Bail. Soc. Chim.*, 1914, **15**, 544.
 (8) E. SCHMIDT, *Lieb. Ann.*, 1904, **337**, 37-121.
 (9) S. FRÄNKEL et K. NUSSBAUM, *Biochem. Z.*, 1927, **182**, 424-433.
 (10) E. SCHMIDT, *Arch. d. Pharm.*, 1914, **252**, 708-711.
 (11) A. J. EWINS, *Biochem. J.*, 1914, **8**, 209-215.
 (12) A. B. WEINHAGEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, **42**, 1670-1678.
 (13) B. GUTH, *Monatsh.*, 1924, **45**, 631-648.
 (14) K. A. HOFMANN et R. HÖBOLD, *Ber.*, 1911, **44**, 1766-1771.

**N° 64. — Contribution à la connaissance
 des 2-oxy-méthylantraquinonea homonucléairea (1);
 par M. Ch. MARSCHALK.**

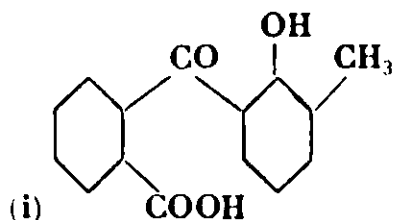
(1.1.1939.)

La littérature scientifique concernant ce sujet contient des indications contradictoires notamment en ce qui regarde la 2-oxy-1-méthylantraquinone et la 2-oxy-3-méthylantraquinone.

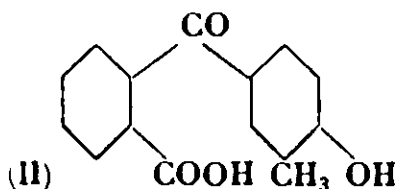
Ces contradictions tiennent avant tout à ce que ces constitutions ont souvent été basées sur des raisonnements et non sur des preuves expérimentales.

Bentley, Gardner et Weizmann (*Soc.*, **91**, 1631) attribuaient la constitution de 2-oxy-1-méthylantraquinone au produit obtenu par condensation de l'anhydride phtalique avec l'éther méthylique de l'o-crésol en présence de chlorure d'aluminium suivie d'une cyclisation par l'acide sulfurique.

F. Ullmann et W. Schmidt (*Ber.*, **52**, 2098) ont constaté par la suite que l'o-crésol donnait par condensation avec l'anhydride phtalique en milieu de tétrachloréthane deux acides oxy-méthylbenzoyl-o-benzoliques isomères I et II.



P. F. 196-197°



P. F. 224-227°

L'acide II donnerait, suivant ces auteurs, par cyclisation une oxy-méthylantraquinone fondant au-dessus de 300° et qui serait identique au produit que Weizmann croyait être la 2-oxy-1-méthylantraquinone. Toutefois Ullmann et Schmidt ne se prononcent pas sur la constitution de ce produit et ne donnent aucun détail concernant sa préparation.

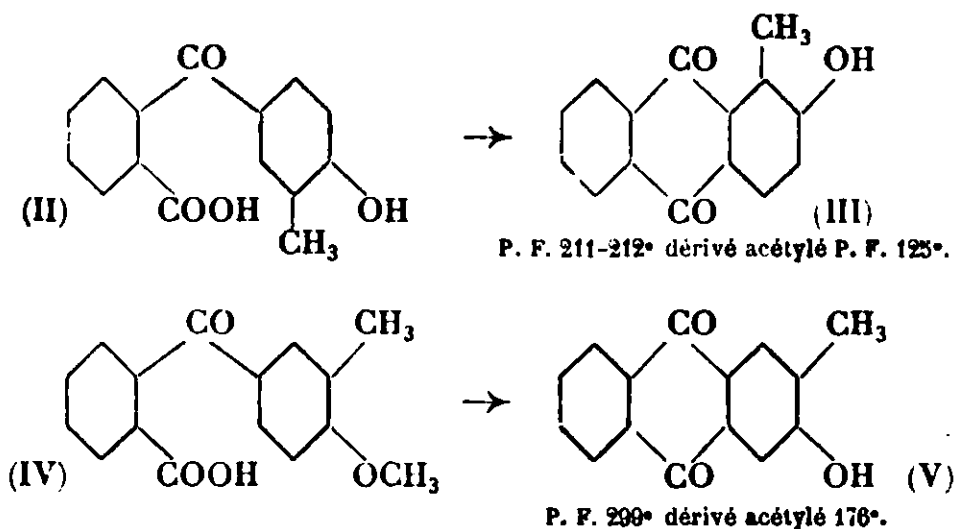
Par les travaux de Bstrzycki et Zen Ruffinen (*Helv. Chim. Acta*,

(1) Pli cacheté n° 675 déposé le 12 Avril 1935 ouvert à la séance du 23 Décembre 1938.

1920, 3, 369) la constitution d'une 2-oxy-3-méthyl-anthraquinone est devenue plus vraisemblable pour ces substances au P. F. de 299-300°.

P. C. Mitter et A. K. Sen (*J. Indian Chem. Soc.*, V. 637) ont confirmé cette constitution en démontrant que cette oxy-méthyl-anthraquinone au P. F. 299° donne du B-méthylanthracène par distillation sur poudre de zinc.

Par contre ces auteurs, qui ont repris l'étude de la cyclisation de l'acide II d'Ullmann et de son éther méthylique (IV) par l'acide sulfurique, affirment que l'acide II donnerait une 2-oxy-1-méthyl-anthraquinone III, tandis que son éther méthylique IV aboutirait à son isomère 2-3 (V).



Ils se trouvent donc en contradiction avec Ullmann et Schmidt, et à vrai dire la constitution de III est uniquement basée sur des données d'analyse, sa non identité avec V et des considérations d'ordre théorique.

Nos recherches sur l'introduction de chaînes latérales dans le noyau anthraquinonique nous avait entre autres amenés à étudier l'action du formaldéhyde sur la B-oxyanthraquinone en présence d'hydrosulfite alcalin (*Bull.*, 1933, 53, 656).

Nous avons obtenu par cette voie un produit nouveau dont l'analyse concordait avec la formule d'une oxy-méthylanthraquinone. Comme nous avons démontré que dans des cas analogues les groupements CH₃ étaient introduits en position ortho des oxydriles, nous étions en droit de nous attendre soit à la 2-oxy-1-méthyl- soit à la 2-oxy-3-méthylanthraquinone.

Or les P. F. de notre produit 240° et celui de son dérivé acétylé P. F. 186° ne concordaient avec aucun des deux isomères décrits dans les travaux précités.

La reproduction des essais décrits par Mitter et Sen relatifs à ces deux isomères, exécutée en collaboration avec M. N. Ouroussoff nous permis de constater que l'acide II aussi bien que son éther méthylique donnaient à la cyclisation par l'acide sulfurique la même oxy-méthylanthraquinone au P. F. 299°, c'est-à-dire la 2-oxy-3-méthylanthraquinone. Le mélange des deux produits ne

donne pas de dépression, leur dérivé acétylé a le P. F. 176°. Il nous semble que la durée de 30 minutes indiquée par Mitter et Sen pour la cyclisation au bain-marie de l'acide II en milieu sulfurique est trop courte, le produit de la réaction contient à ce moment encore beaucoup de substance initiale.

Quoiqu'il en soit, il est certain que tous nos essais de cyclisation de l'acide II par l'acide sulfurique au bain-marie ont toujours abouti au même résultat.

Nous nous trouvons donc en désaccord avec les indications de Mitter et Sen et en accord avec celles d'Ulimann et Schmidt.

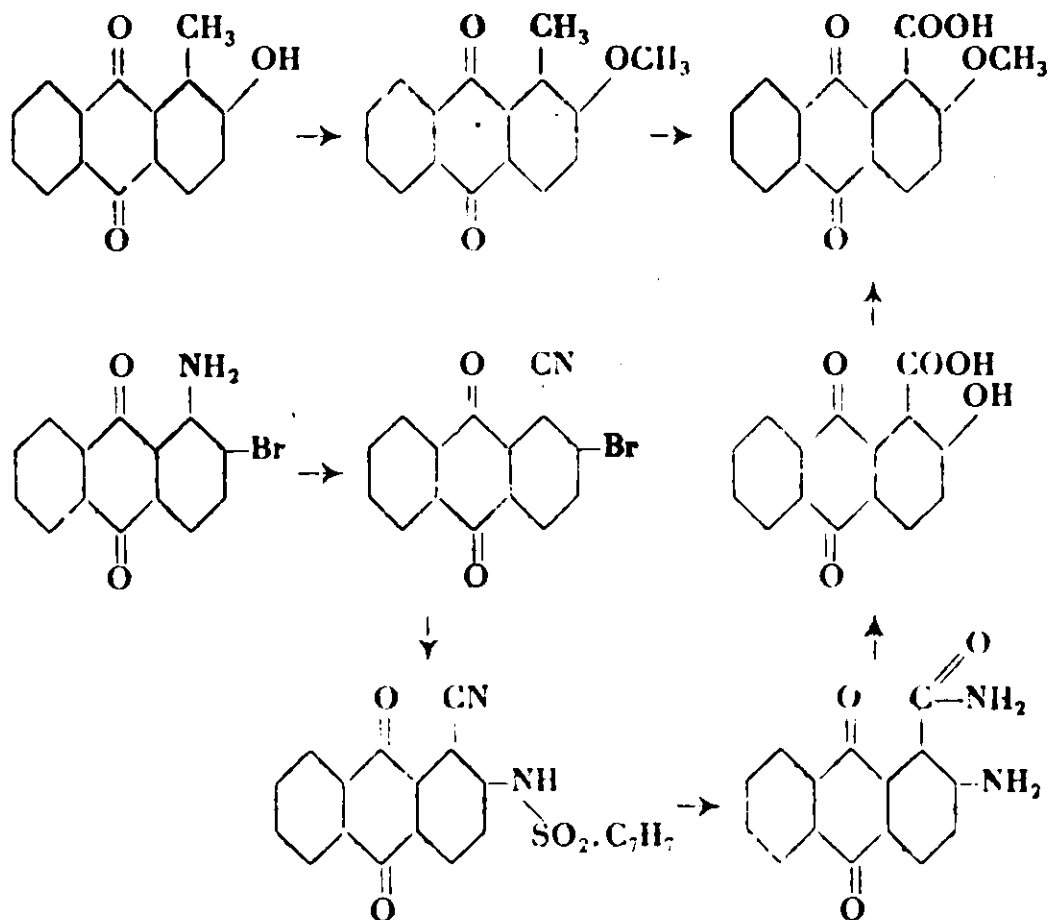
Il était donc probable que notre produit obtenu par l'action du formaldéhyde sur la B-oxyanthraquinone était la véritable 2-oxy-1-méthylantraquinone inconnue jusqu'à ce jour.

Nous avons, en effet, réussi à en donner la preuve certaine :

Par l'action du sulfate de méthyle en présence de carbonate de sodium notre produit se laisse facilement méthyler en solution alcoolique.

L'oxydation de cet éther méthylique par le bioxyde de manganèse en milieu sulfurique aboutit à un acide carboxylé qui a pu être identifié avec le produit de méthylation de l'acide 2-oxy-antraquinone-1-carbonique décrit par de Diesbach et Gubser (*Helv. chim. Acta*, 11, p. 1119).

Sa constitution ne saurait être mise en doute, car il a été synthétisé à partir de la 1-amino-2-bromanthraquinone.



L'acide 2-méthoxy-anthraquinone-1-carbonique a déjà été obtenu antérieurement par A. G. Perkin (*J. Soc.*, 121, 477) par oxydation chromique acétique de la 2-oxy-benzanthrone.

Le groupement CH_3 de notre oxy-méthylantraquinone se trouve donc sans aucun doute en position 1.

En résumé, nous croyons avoir démontré que la 1-méthyle-2-oxyanthraquinone, quoique mentionnée dans la littérature, était inconnue jusqu'à ce jour et qu'elle est devenue facilement accessible par notre méthode d'alcoylation nucléaire.

Ses dérivés sont actuellement à l'étude et feront l'objet d'une communication ultérieure.

La 1-méthyle-2-méthoxy-anthraquinone se laisse facilement nitrer; par réduction on obtient une amine orangée qui est vraisemblablement une 1-méthyl-2-méthoxy-3-aminoanthraquinone.

L'oxydation modérée par le bioxyde de manganèse de la 1-méthyl-2-méthoxyanthraquinone en milieu sulfurique conduit facilement à la 2-méthoxy-anthraquinone-1-aldéhyde.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

1-méthyle-2-oxyanthraquinone.

Dans un ballon de 3 litres à 3 tubulures, muni d'une agitation et permettant d'opérer dans une atmosphère d'azote, on introduit à 30° 2000 cm^3 de soude à 1,5 0/0, 20 g. de B-oxy-anthraquinone, 20 g. d'hydrosulfite de soude à 88 0/0.

La coloration de la solution alcaline passe de l'orangé au rouge-orangé foncé. On ajoute après 10 minutes environ 8,5 g. de formaldéhyde à 36,3 0/0 en poids, puis on chauffe progressivement à 90-95° pendant une heure.

La couleur de la solution qui était olive foncée après l'introduction du formol vire peu à peu au rouge orangé. Après refroidissement de la solution on réoxyde le leucodérivé par un courant d'air. La coloration finale est orangé rougeâtre.

La solution alcaline est ensuite acidulée par ClH , portée au bouillon et le précipité jaune filtré, lavé et séché. Rendement 18-20 g.

Le produit brut cristallise de l'acide acétique ou de l'alcool dans lequel il est beaucoup plus soluble que le produit de départ.

Une bonne méthode de purification consiste à acétyler le produit brut par chauffage à reflux avec 4 parties d'anhydride acétique et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le dérivé acétylé, éliminé par filtration après refroidissement est saponifié par dissolution dans l'acide sulfurique concentré. La 2-oxy-1-méthyl-anthraquinone purifiée est isolée après précipitation fractionnée par l'eau.

Le produit pur est jaune verdâtre, sa solution alcaline orangé rouge, sa solution sulfurique rouge orangée ne change guère après addition d'acide borique P. F. 240°, son dérivé acétylé forme des aiguilles incolores P. F. 186°.

Analyse $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$

Calculé C 75,63 H 4,20

Trouvé C 75,92 H 4,27

2-méthoxy-1-méthylanthraquinone.

Un mélange de 20 g. de 2-oxy-1-méthylanthraquinone, 20 g. de sulfate de méthyle, 20 g. carbonate de soude anhydre et de 300 cm³ d'alcool est chauffé à reflux. Après décoloration de la solution rouge on rajoute alternativement encore environ 5 g. de carbonate et 5 g. de sulfate de méthyle jusqu'à ce qu'une nouvelle addition de carbonate ne fasse plus virer au rouge le mélange jaunâtre. On dilue fortement par l'eau, filtre, lave à l'eau bouillante et sèche. Rendement 20 g.

La 2-méthoxy-1-méthylanthraquinone est faiblement colorée en jaune paille, elle cristallise facilement de l'acide acétique glacial en prismes P. F. 214-215°.

Analyse C₁₆H₁₂O₂ Calculé C 76,19 H 4,76 Trouvé C 76,63 H 4,79

Acide 2-méthoxy-anthraquinone-1-carbonique.

3 g. du produit précédent sont dissous dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi par un bain de glace. On ajoute à cette solution sans dépasser 15° et par petites portions 7 g. de bioxyde de manganèse à 65 0/0.

On continue l'oxydation jusqu'à ce que le produit d'une prise d'essai coulée dans l'eau bisulfite soit entièrement soluble dans une solution diluée de bicarbonate de soude.

Le mélange d'oxydation est alors coulée sur glace à laquelle on a ajouté quelques cm³ de solution de bisulfite de soude. Le précipité filtré est purifié par dissolution dans le bicarbonate et reprécipitation de la solution filtrée par l'acide chlorhydrique.

Cristallisé de l'acide acétique à 50 0/0 il forme des aiguilles pratiquement incolores, P. F. 275-276°, sur bloc Maquenne et avec décomposition (270-271° dans l'appareil de Thiele), voir A. G. Perkin et G. D. Spencer, *Soc.*, **121**, 474, P. F. 276-277°.

Ce produit a été identifié avec le produit de méthylation de l'acide 2-oxy-anthraquinone-1-carbonique obtenu d'après de Diesbach et Gubser (*Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 1119) en partant de la 1-amino-2-bromanthraquinone suivant Schaarschmidt, *A.*, **405**, 115.

Pour la transformation de la 2-amino-anthraquinone-1-carbonamide en acide 2-oxy-1-anthraquinone carbonique nous avons introduit à température ordinaire 3,5 g. de carbonamide dans 50 cm³ d'acide sulfurique concentré, puis en refroidissant et par petites portions 1,8 g. de nitrite de sodium.

La solution est ensuite chauffée au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement d'azote puis coulée sur glace. Le produit brut est purifié par dissolution dans une solution diluée de bicarbonate de soude vers 35° et reprécipitation du filtrat par l'acide chlorhydrique. L'acide ainsi obtenu est recristallisé d'environ 1 à 1 1/2 litre d'acide acétique à 30 0/0. Petites aiguilles jaune paille fondant avec décomposition à 265° (appareil de Thiele); de Diesbach et Gubser indiquent 237°. M. de Diesbach, à qui nous avons signalé

cette différence, a bien voulu nous informer qu'en effet sa substance commençait à fondre vers 237° et l'était complètement à 262°.

Les deux produits sont donc identiques et diffèrent simplement par leur état de pureté.

La méthylation de l'acide obtenu a été effectuée en milieu alcoolique dans des conditions analogues à celles que nous avons employées pour la 2-oxy-1-méthylantraquinone. Le produit obtenu, insoluble dans le carbonate de soude, est sans doute l'ester méthylique correspondant. Il est saponifié par ébullition avec de la soude diluée.

L'acide brut est recristallisé de l'acide acétique à 50 0/0, il fond comme notre produit d'oxydation à 270-271° et avec décomposition. Le mélange des deux substances ne donne pas de dépression, celles-ci sont donc identiques.

2-Méthoxy-1-antraquinone-aldéhyde.

5 g. de 2-méthoxy-1-méthylantraquinone sont dissous à + 5° dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On ajoute par petites portions, en maintenant cette température, 5,4 g. de bioxyde de manganèse à 65 0/0 et on suit l'oxydation par des prises d'essai dans l'acide sulfurique concentré. Lorsque celles-ci ont passé de l'orangé rougeâtre au jaune-orangé on coule le mélange d'oxydation sur glace, filtre et lave à neutralité. On extrait le produit avec une solution diluée de carbonate de soude pour le débarrasser d'un peu d'acide formé à l'oxydation. Le résidu est purifié par cristallisation de l'acide acétique en présence de noir animal. Prismes très faiblement colorés en jaune, P. F. 242° (appareil Thiele 247-248° sur bloc Maquenne). Sa solution sulfurique est jaune-orangée, chauffé avec l'aniline en milieu acétique il donne une coloration bleue réaction caractéristique des alpha anthraquinonylaldehydes (Brevet français n° 717.040). Avec la phénylhydrazine en milieu alcoolique il se forme d'abord une solution orangée puis un précipité cristallin jaune-orangé.

Toutes les réactions énumérées, en plus de la transformation en acide 2-méthoxy-1-antraquinone-carbonique par oxydation plus énergique, sont en accord avec la constitution d'une 2-méthoxy-1-antraquinone-aldéhyde non décrite encore, et devenue facilement accessible par cette voie.

Analyse C₁₈H₁₀O₄

Calculé C 72,18 H 3,75

Trouvé C 72,29 H 4,11

Note additive au pli cacheté n° 675.

(23.12.1938.)

Dans un travail récent concernant la synthèse des oxyméthylantraquinones homonucléaires, Waldmann et Sellner (*J. Prakt Chem.*, 1938, **150**, 145-148) ont entre autres décrit une substance à laquelle ils attribuent la constitution d'une méthyl-1-oxy-2-antraquinone.

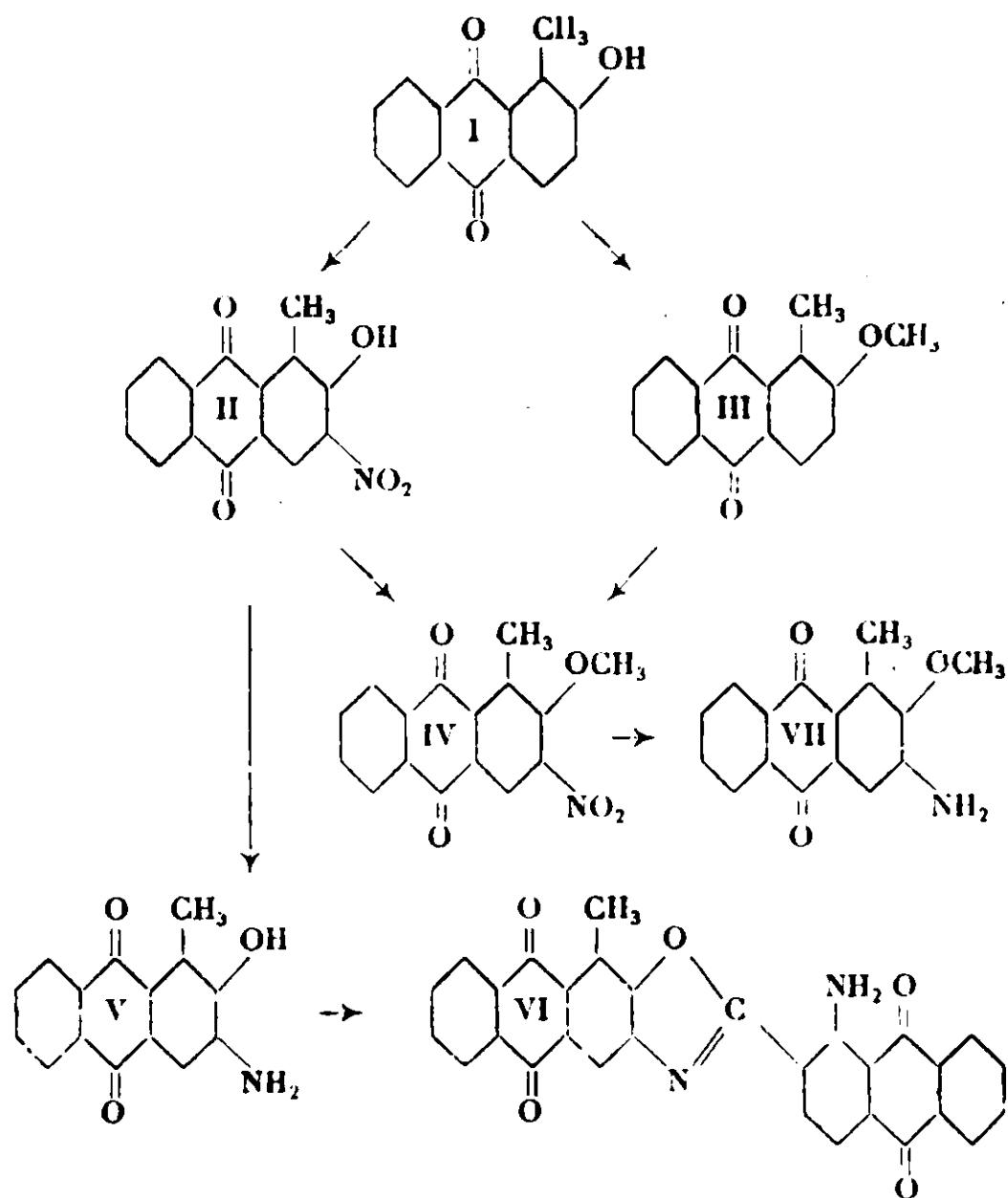
D'après ces auteurs, elle se forme en petite quantité (7 0/0 de la théorie) à côté d'autres isomères connus lors de la condensation de l'o-crésol avec l'anhydride phthalique par le chlorure d'aluminium et de sodium vers 165°.

Les propriétés de cette substance indiquées dans ce mémoire concordent assez bien avec celle de notre pli cacheté, à l'exception toutefois du P. F. de la méthyl-1-méthoxy-2-anthraquinone 166° (W. et S.) contre 214-215° (M.).

Comme la preuve rigoureuse de la constitution de la méthyl-1-oxy-2-anthraquinone de Waldmann et Sellner n'a pas été fournie, nous avons cru devoir comparer cette substance à la nôtre, afin de ne laisser subsister aucun doute.

Cet examen a permis d'établir l'identité parfaite des substances que nous avons préparées par les deux méthodes.

Les P. F. des produits d'acétylation et de méthylation sont iden-



tiques et n'accusent pas de dépression pour leur mélange respectif.

La méthyl-1-méthoxy-2-anthraquinone pure fond à 217-218° (appareil de Thiele).

Dans le pli cacheté n° 675, nous avons fait allusion à quelques dérivés de la méthyl-1-oxy-2-anthraquinone, qui n'ont pas encore été décrits.

La méthyl-1-oxy-2-anthraquinone aussi bien que son éther méthylique se laissent nitrer par l'acide sulfonitrique.

Le groupe nitro se fixe dans les deux cas sur le même atome de carbone, car le dérivé nitré de la méthyl-1-oxy-2-anthraquinone donne par méthylation une substance identique au produit de nitration de la méthyl-1-méthoxy-2-anthraquinone. La position des groupes nitro est en 3, car l'amine obtenue par réduction de la nitro-méthyl-1-oxy-2-anthraquinone réagit avec les aldéhydes en formant des oxazoles. Les dérivés en question ont donc les constitutions II, IV, V, VI et VII.

La méthyl-1-oxy-2-anthraquinone qui a servi aux préparations suivantes a été préparée par le procédé du pli cacheté; le produit brut, purifié par acétylation, recristallisation du dérivé acétylé de l'acide acétique et hydrolyse de celui-ci par l'acide sulfurique concentré. Le rendement en produit pur est de 60 0/0 à 65 0/0 de la théorie par rapport à la B-oxyanthraquinone.

Il est recommandé de ne pas trop prolonger la durée de la condensation (1/2 h.-1 h. à 90°) ni celle de la réoxydation en milieu alcalin, on arrête cette dernière dès que la solution prend une teinte orange vif.

Nitro-3-oxy-2-méthyl-1-anthraquinone (II).

Dans une solution de 10 g. d'acide borique dans 200 cm³ d'acide sulfurique concentré, on introduit, à température ordinaire, 20 g. de méthyl-1-oxy-2-anthraquinone pure.

La solution est refroidie à 0°, puis on y introduit, goutte à goutte, sans dépasser + 5°, un mélange de 11,2 g. d'acide nitrique à 52 0/0 et de 40 cm³ d'acide sulfurique concentré.

On maintient encore entre 0° et + 5° durant 1 heure, puis 2 heures à température ordinaire, coule sur glace et isole le produit de la nitration.

Le produit brut (20,7 g.) cristallise d'environ 1 litre d'acide acétique glacial en grandes aiguilles jaunâtres (15 g.). Après une deuxième cristallisation, prismes jaunes F. 222-223°.

Sa solution alcaline est orangée; sa solution sulfurique jaune verdâtre.

Analyse C₁₅H₉O₅N Calculé N 4,94 Trouvé N 4,85

Amino-3-oxy-2-méthyl-1-anthraquinone (V).

10 g. de II cristallisé, puis finement broyé, sont réduits à température ordinaire en vase clos par une solution de 17 g. d'hydrosulfite de sodium, 40 cm³ de lessive de soude à 33 0/0 dans 300 cm³ d'eau.

Il se forme assez rapidement une solution brun violacé qui ne semble pas s'oxyder à l'air. On précipite par une solution de bisulfite de sodium. Le précipité orangé rouge est filtré, lavé à l'eau froide, puis à l'eau bouillante acidulée par l'acide acétique. Durant ce lavage, le produit change complètement de couleur et après séchage, il est faiblement coloré en crème (7,2 g.).

On peut le purifier par précipitation fractionnée de sa solution sulfurique par l'eau (75 cm³ H₂SO₄ concentré + 45-50 cm³ H₂O). Rendement : 6,1 g.

Puis, on peut le recristalliser, soit du nitrobenzène, soit de l'alcool dilué. Petites aiguilles jaunes, F. immédiat (bloc) = 264°.

Sa solution sulfurique est jaune, sa solution alcaline rouge lie de vin; les acides, même le gaz carbonique en précipitent la substance initiale sous la forme orangé-rouge qui est décolorée en jaune pâle par simple action de la chaleur en suspension aqueuse ou par l'alcool à température ordinaire. La nature de ce changement de couleur n'a pas été étudiée.

Analyse C₁₅H₁₁O₃N Calculé N 5,53 Trouvé N 5,59

Méthyl-1-(1'-amino-2'-anthraquinonyl) anthraquinonylène-oxazole-2.3. (N), formule VI.

Une solution de 1 g. de V, 1 g. d'amino-1-anthraquinonylaldéhyde-2, dans 15 cm³ de nitrobenzène est chauffée à reflux pendant 8-10 heures. Le produit de condensation obtenu qui forme une poudre cristalline rouge a des propriétés physiques et tinctoriales très voisines de celles de l'oxazole connu que l'on obtient suivant le brevet DRP 475.687 I G, par condensation de l'amino-oxy-anthraquinone-2.3 avec l'amino-1-anthraquinonylaldéhyde-2.

Par condensation de V avec la benzaldéhyde, on obtient un oxazole pratiquement incolore.

Nitro-3-méthoxy-2-méthyl-1-anthraquinone (formule IV).

a) Par nitration de la méthyl-1-méthoxy-2-anthraquinone.

Dans une solution de 15 g. de III dans 150 cm³ d'acide sulfurique concentré, on introduit entre + 5° et + 10° un mélange de 6,6 g. d'acide nitrique à 57 0/0 et 30 cm³ d'acide sulfurique concentré. Après introduction, on maintient le mélange pendant 1 heure à + 5° + 10°, puis 2 heures à température ordinaire.

On coule sur glace et isole le produit de la nitration. Il contient parfois une impureté orangée que l'on peut éliminer en chauffant sa solution toluénique en présence d'alumine (séchée à 120°) qui fixe l'impureté. Le filtrat toluénique dilué par l'alcool laisse déposer des aiguilles très légèrement jaunâtres. Recristallisée de l'acide acétique ou de l'alcool, cette substance fond à 157-158° (appareil de Thiele). Elle est insoluble dans les alcalis, sa solution sulfurique est jaune.

b) Par méthylation de II.

La méthylation de l'oxhydrile de cette substance est bien plus difficile que celle de la substance non nitrée (I). Nous l'avons réalisée en chauffant sa solution nitrobenzénique en présence de carbonate de sodium sec avec un excès de *p*-toluène-sulfonate de méthyle jusqu'à disparition de la couleur orangée de son dérivé sodique. On entraîne le nitrobenzène par la vapeur et cristallise l'éther méthylique obtenu de l'acide acétique, puis de l'alcool.

La substance a les mêmes propriétés que celle préparée selon *a*) F. 157-158°, le mélange des deux ne donne pas de dépression.

Amino-3-méthoxy-2-méthyl-1-antraquinone (formule VII).

Une solution de 2 g. de IV dans 100 cm³ d'acide sulfurique concentré refroidi par la glace est coulée sur glace. Le précipité, filtré, lavé est réempâté par 500 cm³ d'eau. On réduit à l'ébullition par addition d'un excès persistant de sulfure de sodium.

L'amine jaune orangée et microcristalline est recristallisée d'environ 230 cm³ d'alcool. Belles aiguilles d'un orangé vif. F. 223-224° (appareil de Thiele).

N° 65. — Etude comparative de l'oxydation du glucinium et du nickel à haute température ;

par **HALDUN N. TEREM.**

(5.12.1938.)

L'oxydation du nickel et du glucinium a été étudiée sous les mêmes conditions, à haute température. Mais alors que le nickel suit effectivement une loi d'oxydation déjà vérifiée, il n'en est pas de même pour le glucinium, les courbes obtenues mettant en évidence une période d'induction relativement prolongée.

Introduction.

Un travail récent sur l'oxydation des bronzes de glucinium (1) nous avait amené à aborder l'étude comparative de l'oxydation du cuivre, des alliages Cu/Gl et du glucinium. Par suite de l'extrême dureté de ce métal rendant impossible l'étude à surface connue, nous avons été obligé d'effectuer ces essais sur les métaux *en poudre*, et les résultats obtenus avaient montré que les expériences étaient bien reproductibles.

Ces essais nous ont amené à envisager une étude plus approfondie de l'oxydation du glucinium en poudre, aucun travail de ce genre n'ayant jusqu'ici été effectué, à notre connaissance.

Aspect général de la question.

Pilling et Bedworth (2) ont montré, dans un travail fondamental, que les métaux s'oxydaient suivant deux allures, cinétiquement bien distinctes, suivant que le coefficient d'expansion Δ , ou rapport entre le volume d'oxyde formé et celui de métal générateur, est inférieur ou supérieur à l'unité. A surface et température constantes, la marche de l'oxydation en fonction du temps obéit à une loi linéaire dans le 1^{er} cas, et à une loi parabolique dans le second. Des considérations théoriques basées sur ces notions ont conduit Valensi (3) à représenter par la formule qui suit, l'évolution de *poudres* des métaux monovalencés de la deuxième catégorie, parmi lesquels figure précisément le glucinium :

$$F(m) \equiv \frac{\Delta}{\Delta - 1} - (1 - m)^{2/3} - \frac{1}{\Delta - 1} [1 + (\Delta - 1)m]^{2/3} = Ct \quad (1)$$

m exprime le rapport entre la quantité de métal oxydé et la quantité primitive, t le temps d'exposition à l'oxygène en heures, et C un facteur qui dépend des conditions physiques, ainsi que de la nature et des caractéristiques dimensionnelles de la poudre. Ce facteur est lié à la température absolue T par l'équation d'Arrhénius :

$$C = a e^{-W/RT} \quad (2)$$

où e est la base des logarithmes naturels ; R , la constante des gaz ; W , une énergie dite « d'activation » ; a , un coefficient de proportionnalité.

L'expression (1) a reçu une confirmation expérimentale satisfaisante, d'une part dans le cas du nickel, d'après les mesures mêmes de Valensi (3) et les nôtres, ainsi qu'il le sera vu plus loin ; d'autre part dans le cas du cobalt d'après les mesures de M^{me} Chauvenet (4). Elle implique une concavité des courbes (m , t), systématiquement tournée vers les oxydations décroissantes et ceci pour deux raisons :

a) L'épaisseur de la couche protectrice d'oxyde augmente en fonction du temps.

b) La surface vierge du métal résiduel, seule offerte à la continuation de la réaction, diminue corrélativement. Par contre, si la formule (1) est réellement applicable, les courbes [$F(m)$, t] doivent être des droites passant par l'origine. En fait, ces courbes ne s'infléchissent qu'à des valeurs de m assez voisines de l'unité, ce qui semblerait dû à l'irrégularité des grains.

Méthodes expérimentales.

Nous avons donc étudié l'oxydation par l'air de poudres de glucinium maintenues sous pression ordinaire et à diverses températures constantes, en utilisant tout d'abord l'appareillage décrit

dans notre précédent travail (1). Or, les résultats obtenus ont été incompatibles avec la formule (1).

Croyant notre technique défectueuse, nous avons repris nos essais en utilisant cette fois un four électrique horizontal Heraeus, le système de régulation étant le même que celui de la technique précédente. Le four atteignait son régime en 2-3 heures, et la température se maintenait invariable jusqu'à 10 cm de part et d'autre de la partie médiane, la plus chaude, où se trouvait la soudure d'un couple en Pt. Pt rhodié. Le métal était réduit en poudre dans un broyeur à billes de porcelaine et la fraction utilisée était celle qui restait entre les tamis n° 250 et 300, le tamisage étant poussé jusqu'à l'obtention de grains paraissant à peu près uniformes, à l'examen microscopique. (A noter que l'opération est beaucoup plus facile avec le glucinium qu'avec le nickel.) La poudre métallique était ensuite exactement pesée dans une petite nacelle en porcelaine, et le tout introduit dans le four, la partie métallique se trouvant à côté de la soudure du couple. Les variations de température ne dépassaient pas ± 5 degrés, le fonctionnement du four étant placé sous une active surveillance, destinée à parer aux défaillances possibles du régulateur. La nacelle était retirée du four à des temps convenables, pesée après refroidissement dans un dessiccateur, et remise dans le four. Les opérations étaient ainsi répétées jusqu'à poids à peu près invariable. Les inconvénients de l'ancienne méthode des mesures discontinues, à laquelle nous avons ainsi jugé utile de revenir, ont été largement compensés par la possibilité d'effectuer des pesées exactes. La bonne reproductibilité des résultats — bien meilleure qu'avec notre technique précédente, — est d'ailleurs venue justifier notre manière d'opérer.

Cependant ces résultats ont été également anormaux. Pour lever toute incertitude, nous avons alors contrôlé notre technique en reprenant l'étude de l'oxydation du nickel pulvérisé. Ainsi qu'on le verra ci-dessous, les valeurs trouvées sont ici conformes à l'attente, et ceci prouve définitivement que le glucinium que nous avons eu entre les mains n'obéit pas complètement à la loi d'oxydation formulée par Valensi.

Oxydation du nickel.

Nous avons employé du nickel électrolytique fourni par le Centre d'Information du nickel. Le métal était réduit en poudre, et seule la fraction restant entre les tamis n° 250 et 300 était utilisée, suivant la technique décrite plus haut, l'oxydation ayant lieu à 850, 900, 950, 1000 et 1050 degrés C.

Les figures 1 et 2 montrent respectivement l'allure des courbes (m, t) et $[F(m), t]$, les secondes étant effectivement rectilignes. La courbe de coordonnées $-\log C, 10^4/T$ (fig. 3) déduite de celles de la figure 2 est également une droite, ce qui vérifie la loi d'Arrhénius et donne $C = 10^{8,2} e^{-27630/T}$.

Ces résultats, qui confirment la validité de la formule de Valensi, sont d'ailleurs *presque* quantitativement en accord avec ceux de cet

auteur. Mais les écarts qui se manifestent ne sont pas simplement imputables aux divergences dimensionnelles des poudres. Nous trouvons en effet, une énergie d'activation $W=55260$ cal.-gr.,

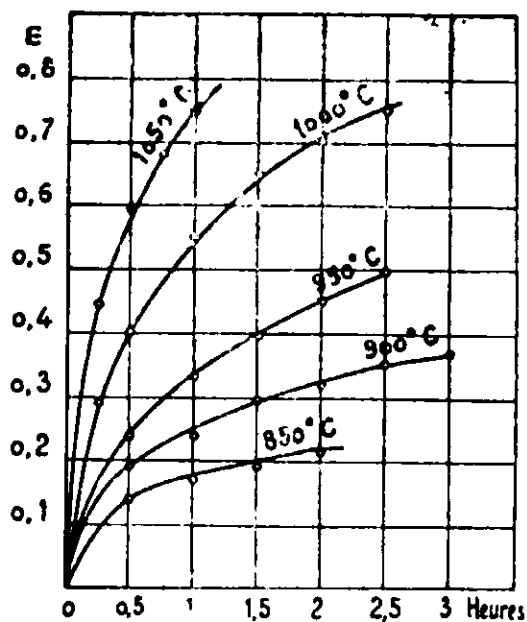


Fig. 1

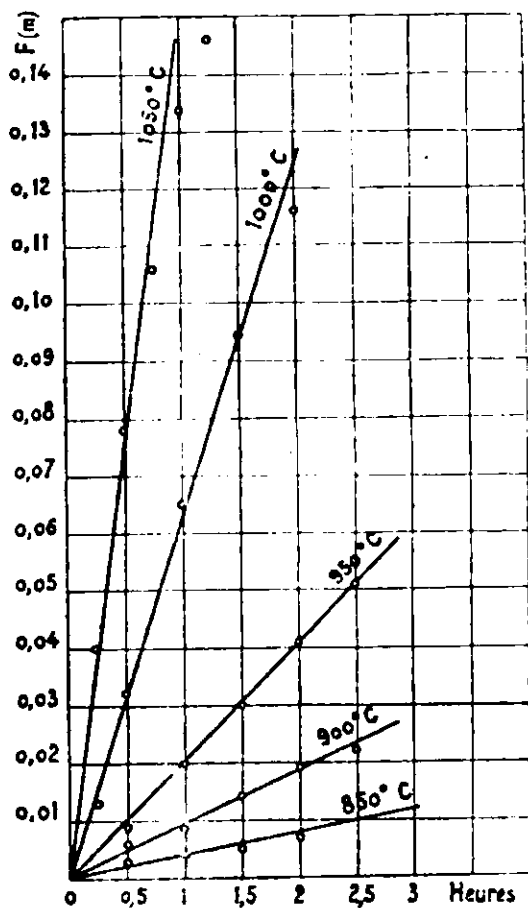


Fig. 2

valeur supérieure à toutes celles obtenues jusqu'ici. N'ayant entrepris l'étude de l'oxydation du nickel que dans un but accessoire, nous n'avions pas jugé urgent de procéder à l'analyse complète du métal employé. Or, si Valensi (3), (5), opérant sur deux métaux d'origines différentes, a trouvé pratiquement les mêmes résultats,

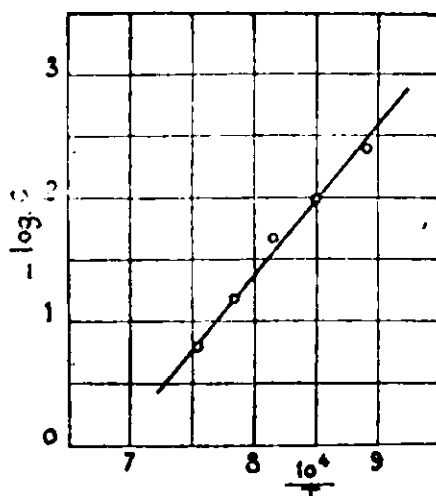


Fig. 3

il semble bien, comme le fait remarquer cet auteur, que certaines impuretés aient une influence *spécifique*. Tout en nous proposant de revenir sur cette question, nous avons groupé quelques éléments de comparaison dans le tableau ci-après :

Auteurs	Nickel employé	W
Pilling et Bedworth (2)	Ni 99,67; Fe 0,25; C 0,03; Si 0,04	45700 cal.
Pilling et Bedworth (2)	Ni 98,88; Fe 0,48; Mn 0,180; Si 0,17	34300 (?)
Valensi (3)	Ni 99,6; Co 0,2; Fe + Mn 0,18; Si 0,008	44840
Valensi (5)	Ni 98,7; Cu 0,42; Fe + Mn 0,6; Si 0,04; Co 0,18	44840
Krupkowski et Jasczurowski (6) ..	Ni 99,8; Fe 0,16; divers <i>traces</i>	43440
Utida et Saito (7)	Ni 98,5; impuretés non dosées	54000 (?)

Ainsi nos résultats se rapprocheraient assez de ceux obtenus par Utida et Saito (7). Malheureusement, l'on ne connaît pas la composition du métal employé par ces auteurs. De plus, leurs mesures *sur le nickel*, à la limite de sensibilité de leur dispositif, sont quelque peu sujettes à caution, car elles ne vérifient ni la loi parabolique de Pilling et Bedworth, ni l'équation d'Arrhénius. La valeur de l'énergie d'activation indiquée plus haut résulte simplement d'une représentation hypothétique suggérée par Valensi (5).

Oxydation du glucinium.

Le glucinium employé nous a été fourni par la firme allemande Haraeus Vacuumschmelze, sous forme de petites écailles. Son analyse nous a donné 0,35 0/0 de fer, des traces d'aluminium et 2 0/0 d'un résidu (insoluble aux acides) dont l'identification n'a pu être faite, par suite de la faible quantité de métal dont nous disposions. Le métal réduit en poudre, la fraction restant entre les tamis

n^o 250 et 300 était seule soumise à l'oxydation, exactement dans les mêmes conditions que le nickel, les températures utilisées étant de 850, 900, 950 et 1000 degrés C.

L'oxydation assez lente à 850°, s'intensifie rapidement aux températures plus hautes. Ainsi, alors qu'il faut 6 heures pour atteindre 79 0/0 de réaction à 850° il suffit de 15 minutes de chauffage pour obtenir à peu près le même résultat (75 0/0) à 1000°. Cela prouve en même temps que toutes choses égales d'ailleurs, le glucinium s'oxyde plus vite que le nickel, car à cette même température de 1000°, c'est au bout de 2,5 heures seulement que 75 0/0 de ce métal sont oxydés.

Voici d'ailleurs les résultats obtenus :

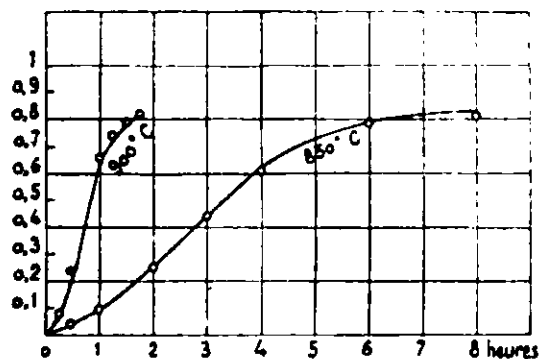


Fig. 4

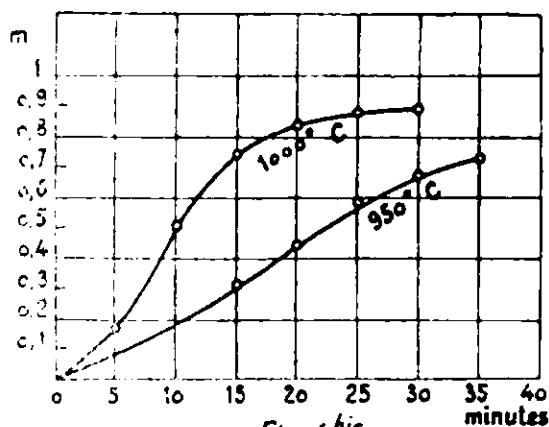


Fig. 4 bis

1° Courbes (m, t) : Elles présentent à toutes les températures étudiées (fig. 4 et 4 bis) une accélération manifeste de la réaction en fonction du temps, contrairement à toute prévision basée sur les faits a) et b) cités plus haut. L'allure de ces courbes rappelle la marche des *réactions autocatalytiques*; mais l'analogie est purement superficielle, car une réaction hétérogène, s'effectuant sur une surface, ne saurait s'accélérer par l'accumulation du produit formé (jouant le rôle de catalyseur), étant donné que cette accumulation n'amène pas, comme dans les systèmes homogènes, un accroissement d'une concentration active. Néanmoins, une *période d'induction*, qu'il faut chercher à expliquer est manifeste.

2° Courbes $[F(m), t]$: La forme algébrique de la fonction $F(m)$ permet dès lors de prévoir que la concavité initiale des courbes (m, t) va se trouver encore plus marquée sur les courbes $[F(m), t]$. C'est ce que confirme la figure 5, dont les isothermes peuvent être considérées comme formées de 3 parties :

1° Une branche ab à courbure tournée vers le haut, et qui correspond à la période d'induction.

2° Une branche bc , rectiligne, et par conséquent en accord avec l'allure normale des réactions des poudres.

3° Une branche cd à courbure tournée vers le bas, et qui semble traduire l'inflexion habituelle apparaissant aux valeurs de m voisines de l'unité, à cause de l'irrégularité des grains.

Cette manière de voir est en partie corroborée par le fait que les coefficients angulaires des « droites » *bc* vérifient la loi d'Arrhé-

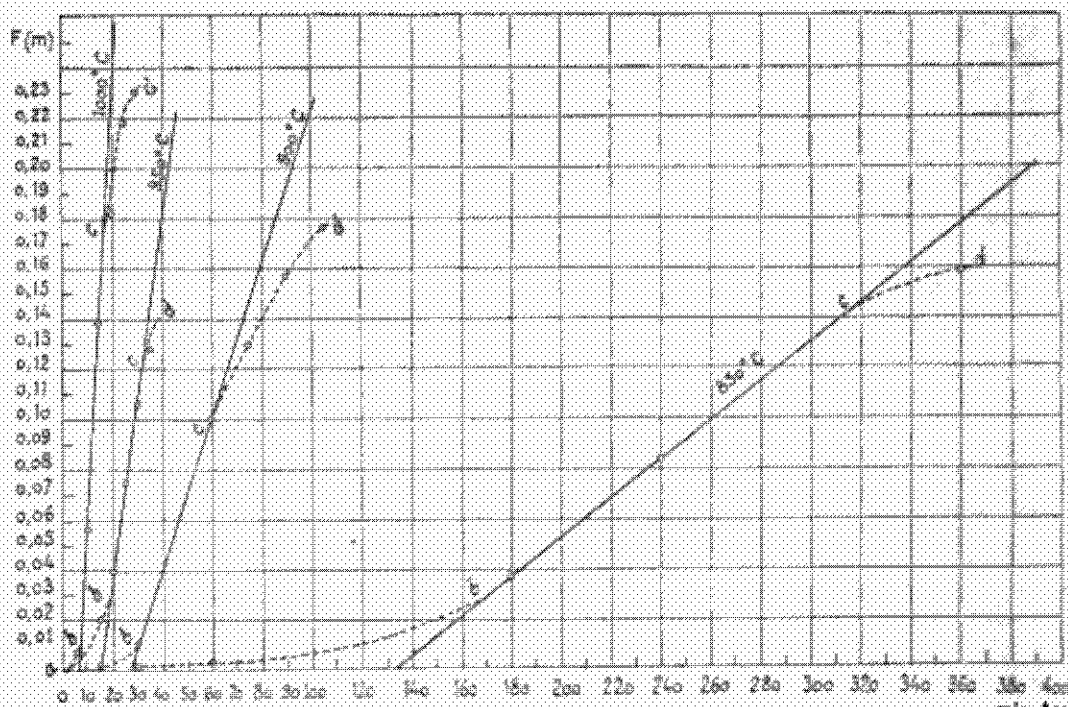


Fig. 5

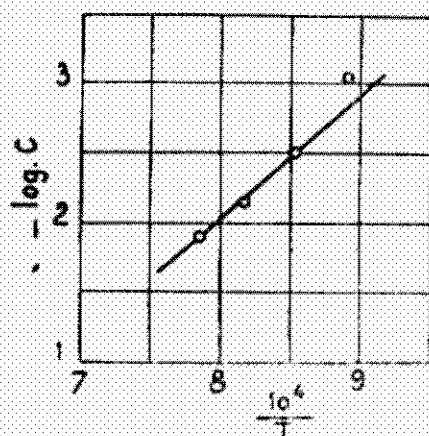


Fig. 6

nus, ainsi que le montre la droite de coordonnées $-\log C, 10^4/T$ (fig. 6). Dans ces conditions, la formule de Valensi, appliquée au glucinium déjà en partie oxydé, pourrait s'écrire :

$$F(m) \equiv 2,42 \sqrt[3]{(1-m)^2} - 1,42 \sqrt[3]{(1+0,704m)^2} = 10^{5,2} e^{-\frac{90723}{T}} (t - t_0)$$

t_0 étant une constante, homogène à un temps, et qui dépend de la température. L'énergie d'activation ainsi mise en évidence est $W = 41446 \text{ cal.-gr.}$

Essai d'interprétation.

Il s'agit maintenant de chercher à expliquer les anomalies des débuts d'oxydation, que différents auteurs ont d'ailleurs signalées.

à propos d'autres métaux. Ainsi, C. Wagner (8) attire l'attention sur le fait que certains métaux peuvent, au début, donner comme produit de leur oxydation une modification cristalline instable, passant à la forme stable au fur et à mesure que la couche s'épaissit. Ce fait a été observé notamment pour l'oxydation du zinc par G. J. Finch et A. G. Quarell (9) et pour celle de l'aluminium, par A. Steinheil (10).

W. Jost (11) indique, de son côté, l'influence de l'orientation cristalline de l'oxyde, qui peut évoluer avec l'épaississement de la couche. (Or, les coefficients de diffusion dépendent de la direction envisagée dans le cristal.) Les expériences de R. F. Mehl, E. L. Me. Canless et F. N. Rhines (12) réalisées sur divers métaux, corroborent ce point de vue.

Ces recherches sont susceptibles d'interpréter le ralentissement énorme, au bout d'un certain temps, de l'oxydation de l'aluminium, *directement* observé par Pilling et Bedworth et qui constitue une anomalie de vitesse de sens contraire à celle que nous observons avec le glucinium. Les mêmes auteurs indiquent que le cadmium se comporte d'une manière analogue à l'aluminium. Par contre, les résultats de Finch et Quarell (9) dénotent une forme instable de l'oxyde de zinc, pseudomorphe du métal, et à réseau distendu. Cette forme, plus perméable que la forme normale à réseau compact, serait compatible avec une anomalie de début d'oxydation tout à fait comparable à celle que nous obtenons. En fait, à des températures forcément relativement basses, le zinc s'oxyde plus vite que ne le voudrait la loi parabolique habituelle, ainsi que l'ont montré Tronstad et Höverstad (13) d'une part, Bangham et Stafford (14), d'autre part.

Certes, d'autres phénomènes pourraient aussi intervenir, comme causes d'anomalie de début d'oxydation des métaux *purs*. Par exemple, l'interférence de la vitesse d'oxydation proprement dite avec la vitesse de diffusion dans l'oxyde a été constatée expérimentalement par M^{me} Chauvenet (15) dans le cas du cobalt. Aucun de ces « autres phénomènes » n'est cependant susceptible d'expliquer l'*accélération initiale* des courbes (m , t) du glucinium.

Il est vrai, par ailleurs, que le glucinium que nous avons étudié, n'était pas rigoureusement pur et que toutes les réserves s'imposent quant au rôle éventuel des 2,35 0/0 d'impuretés (fer et autres) que contenait notre métal.

Conclusion.

Toutes les suppositions sont donc permises jusqu'au jour où l'on pourra se procurer du glucinium d'une pureté suffisante, et également jusqu'au jour où l'on aura suivi directement par des méthodes appropriées (rayons X, microscope électronique, etc...) l'évolution des couches naissantes de glucine. C'est ce que nous nous proposons d'essayer d'entreprendre, dans la mesure des possibilités techniques qui nous seront offertes.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) H. N. TEREM, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 4, 589
- (2) N. B. PILLING et R. D. BEDWORTH, *J. Inst. of Met.*, 1923, 1, 529.
- (3) G. VALENSI, *C. R.*, 1936, 202, 309.
- (4) M^{me} G. CHAUVENET, *C. R.*, 1938, 207, 398.
- (5) G. VALENSI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 405.
- (6) A. KRUPKOWSKI et J. JASZCZOROWSKI, *Rev. Mgie*, 1936, 33, 646.
- (7) Y. UTIDA et M. SAITO, *Sc. Rep. Tohoku*, 1925, 13, 391.
- (8) C. WAGNER, *Z. Angew. Chem.*, 1936, 49, 735.
- (9) G. J. FINCH et A. G. QUARELL, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1933, 141, 398 : 1934, 143, 46.
- (10) A. STEINHEIL, *Ann. de Physik.*, 1934, 19, 465.
- (11) W. JOST, *Diffusion und Chemische Réaction in festen Stoffen* 1 vol., Leipzig, 1937, p. 169.
- (12) R. F. MEHL, E. L. Mc CANLESS et F. N. RHINES, *Nature*, 1934, 134, 1009.
- (13) L. TRONSTAD et T. HÖVERSTAD, *Trans. Faraday Soc.*, 1934, 30, 1121.
- (14) D. H. BANOHAM et J. STAFFORD, *Nature*, 1925, 115, 88.
- (15) M^{me} G. CHAUVENET, *C. R.*, 1938, 207, 360.

(Université d'Istanbul, Institut de Chimie Industrielle.)

**N° 66. — Étude des tellurates insolubles,
par E. MONTIGNIE.**

(15.12.1938.)

Description et essai de classification des tellurates insolubles.

Nous avons, dans une étude précédente (1), décrit quelques tellurates en particulier ceux d'argent, de bismuth, de cérium, d'uranium. Depuis lors nous avons préparé certains composés non signalés et essayé d'établir une classification.

1. Tellurates de zinc.

Par précipitation d'une solution de tellurate alcalin par un excès de sulfate de zinc on obtient un tellurate basique :

Matière : 0,402. $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Zn}$: 0,3991. Zn : 45,26.

Calculé pour $\text{TeO}_4\text{Zn} \cdot 3\text{ZnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{TeO}_4 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 573,13. Zn : 45,63.

Donc en milieu acide, c'est-à-dire en opérant avec un excès de sulfate de zinc on obtient un tellurate basique :



Si nous opérons en milieu basique, c'est-à-dire avec un excès de tellurate alcalin nous obtenons le tellurate neutre :

(1) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5, 2, 864.

Matière : 0,264. $\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Zn}$: 0,147. Zn : 25,40.
 Calculé pour TeO_4Zn ou $\text{TeO}_3\cdot\text{ZnO}$: 256,99. Zn : 25,44.

On a donc :



Ces 2 composés sont bien solubles dans les acides minéraux dilués. A la calcination, ils fournissent un mélange d'oxydes de zinc et de tellure.

2. Tellurates de zirconium.

En opérant en milieu très acide (par excès d'une solution de nitrate de zirconium) on obtient un tellurate basique gélatineux :

Matière : 0,580. ZrO_2 : 0,293. Zr : 40,98.
 Calculé pour $\text{TeO}_4\text{Zr}\cdot 4\text{Zr}(\text{OH})_4$: 1111,82. Zr : 41,04,

Sitôt sa préparation, ce tellurate est soluble dans les acides minéraux étendus et l'acide acétique, mais chauffé à 100°, ou par vieillissement il devient insoluble dans les acides concentrés. Il est peu soluble dans la potasse concentrée en présence d'eau oxygénée.

En milieu très basique, par excès de tellurate, on obtient encore un sel basique :

Matière : 0,417. ZrO_2 : 0,189. Zr : 33,49.
 Calculé pour $\text{TeO}_4\text{Zr}\cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$: 810,88. Zr : 33,51.

3. Tellurate de bismuth.

Nous avons signalé l'obtention d'un tellurate neutre de bismuth $(\text{TeO}_4)_3\text{Bi}_2$ (*loc. cit.*).

En opérant en milieu très basique, par excès de tellurate, nous obtenons un résultat tout différent :

Matière : 0,414. Bi_2S_3 : 0,408. Bi : 80,18.
 Calculé pour $(\text{HO})_3\text{Bi}$: 260. Bi : 80,38.

On a donc ici une hydrolyse totale de tellurate :



et par conséquent la réaction suivante :



4. Tellurate de thorium.

Par action réciproque d'une solution de tellurate de soude sur une solution de sulfate de thorium on obtient un précipité blanc de formule $\text{TeO}_4\cdot\text{ThO}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$:

Matière : 0,3144. ThO_2 : 0,1424. Th : 39,81.
 Calculé pour $\text{TeO}_4\cdot\text{ThO}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$: 583,73. Th : 39,78.

on a donc la réaction :



Séché à 100° pendant 3 heures, ce composé perd de l'eau et donne l'hydrate à 4 H₂O :

Matière : 0,301. ThO₂ : 0,155. Th : 45,50.

Calculé pour TeO₄ · ThO · 4 H₂O : 511,73. Th : 45,55.

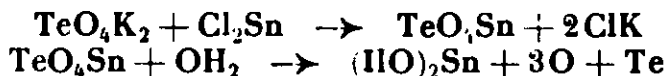
A la calcination, on obtient un mélange d'oxydes de tellure et de thorium.

Ces tellurates sont solubles dans les acides minéraux, insolubles dans l'acide acétique.

5. Tellurate d'étain.

Les sels stanniques ne donnent pas de précipités.

En versant une solution de sels stanneux dans une solution de tellurate alcalin on obtient d'abord un composé gélatineux blanc, vraisemblablement du tellurate stanneux, lequel noircit rapidement en donnant un mélange d'oxyde stanneux et de tellure :



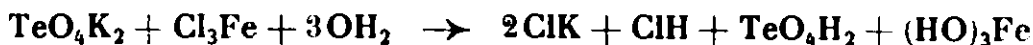
6. Tellurate ferrique.

Par action d'une solution de chlorure ferrique sur un excès de tellurate de potassium on obtient un précipité d'hydroxyde ferrique qui entraîne toujours un peu de tellurate alcalin.

Matière : 0,3522. Fe₂O₃ : 0,261. Fe : 52.

Calculé pour (HO)₃Fe : 106,84. Fe : 52,26.

on a donc :



En milieu très acide il ne se forme pas de précipité.

7. Tellurate de chrome.

Par action du chlorure de chrome sur un excès de tellurate alcalin on obtient un précipité gris soluble dans les acides minéraux et l'acide acétique. C'est un tellurate basique :

Matière : 0,309. Cr₂O₃ : 0,112. Cr : 25.

Calculé pour 3TeO₄ · 2Cr₂O₃ : 830,87. Cr : 25,03.

8. Tellurate d'aluminium.

Par action d'une solution de sulfate d'aluminium sur un excès de tellurate alcalin on obtient un précipité blanc gélatineux de tellurate neutre.

Matière : 0,505. Al_2O_3 : 0,084. Al : 8,40.

Calculé pour $(\text{TeO}_4)_2\text{Al}_2$: 628,77. Al : 8,57.

Ce tellurate est soluble dans les acides minéraux et la potasse étendus.

9. Tellurates de cérium.

Nous avons décrit le tellurate céréux $(\text{TeO}_4)_3\text{Ce}_2$ ou $3\text{TeO}_3 \cdot \text{Ce}_2\text{O}_3$.

En milieu très acide, c'est-à-dire en présence d'un excès de sulfate cérrique on obtient avec un tellurate alcalin un précipité jaunâtre de tellurate cérrique basique, bien soluble dans les acides minéraux étendus, insoluble dans l'acide acétique concentré et la potasse.

Matière : 0,311. CeO_2 : 0,146. Ce : 38,30.

Calculé pour $\text{TeO}_3 \cdot \text{CeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 365,74. Ce : 38,31.

Si on opère maintenant en milieu très basique, c'est-à-dire en présence d'un grand excès de tellurate on obtient cette fois le tellurate neutre $(\text{TeO}_4)_2\text{Cl}$ ou $2\text{TeO}_3 \cdot \text{CeO}_2$ blanc pur, soluble lui aussi dans les acides minéraux étendus :

Matière : 0,250. CeO_2 : 0,081. Ce : 26,70.

Calculé pour $(\text{TeO}_4)_2\text{Ce}$: 523,25. Ce : 26,79.

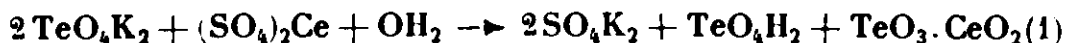
Ces tellurates passent facilement à l'état céréux par action de l'eau oxygénée en milieu acide :



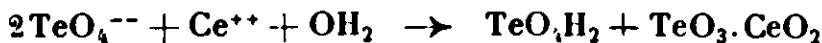
en milieu neutre, l'eau oxygénée donne un hydroxyde percérique rouge brun.

Calcinés, ces tellurates laissent un résidu d'oxydes de cérium et de tellure.

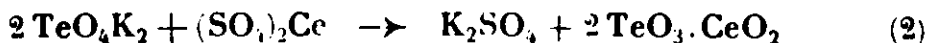
Nous pouvons dire qu'en milieu très acide nous avons la réaction :



l'apparition de ce tellurate basique est liée à la formation de l'acide tellurique, acide très peu dissocié :



tandis qu'en milieu alcalin, on a la réaction suivante qui donne le tellurate neutre :



Le cas du cérium est analogue aux cas du nickel et du cobalt signalés par F. Fouasson (2).

De même que pour le nickel et le cobalt, la précipitation du tellure n'est jamais complète.

(2) F. Fouasson, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 1350, 5-5, N° 10.

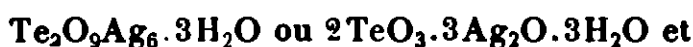
Si l'on opère avec une solution de tellurate de potassium N/20 et une solution de sulfate cérique N/4 on a pour les différents rapports mis en jeu $\frac{(\text{SO}_4)_2\text{Ce}}{\text{TeO}_4\text{K}_2}$, les valeurs suivantes qui permettent de tracer 2 courbes analogues à celles du nickel et du cobalt :

Rapport	$\frac{(\text{SO}_4)_2\text{Ce}}{\text{TeO}_4\text{K}_2}$ mise en jeu.	$\frac{\text{CeO}_2}{\text{TeO}_3}$ trouvé	TeO ₃ dans la liqueur
1	0,091	0,491	0,0680
2	0,365	0,691	0,0335
3	0,547	0,750	0,0729
4	0,910	0,830	0,0595
5	1,820	0,970	0,0371
6	3,650	0,975	0,0302
7	5,470	0,975	0,0275

Un abaissement du p_{H} du milieu favorise donc la formation du sel basique, tandis qu'une élévation du p_{H} donne le sel neutre.

Les composés qui suivent cette règle sont les tellurates de zinc, nickel, cobalt, cérique, plomb, mercure, argent.

Pour l'argent, en particulier, nous avons décrit les tellurates :



En milieu très basique (excès de tellurate) on obtient un précipité jaune brun à froid du premier, tandis que par excès de nitrate d'argent on obtient un précipité noir du second.

Les tellurates qui n'obéissent pas à la règle sont ceux de : calcium, baryum, strontium, aluminium, céreux, bismuth, cadmium, thallium, manganèse, cuivre qui ne donnent qu'un tellurate neutre et pas de sel basique.

Ceux qui ne donnent que des sels basiques sont ceux de glucinium, thorium, zirconium, chrome.

D'autres enfin ne donnent pas de tellurates : étain, fer.

Nous pouvons donc pour les tellurates insolubles adopter la classification suivante :

1. Tellurates neutre et basique : Zn, Ni, Co, Ce (ique), Pb, Hg, Ag,
2. Tellurate neutre : Ca, Ba, Sr, Al, Ce (eux), Bi, Cd, Tl, Mn, Cu.
3. Tellurate basique : Zr, Th, Gl' C.,
4. Pas de tellurate : Sn, Fe.

Cette classification ne comporte pas bien entendu les sels doubles. Exemple : les tellurates ammoniaco-magnésien, de cuivre et de potassium, d'uranyle et de sodium, etc.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing).

N° 67. — Sur la classification et la correspondance des éléments chimiques et de leurs composés; par Raymond LAUTIE.

(19.12.1938.)

La théorie électronique de l'atome libre amène l'auteur à classer les éléments chimiques naturels en groupes isoélectroniques. Les propriétés physiques principales de tels groupes sont en général des fonctions très simples des mêmes propriétés des gaz nobles correspondants, sous certaines restrictions nécessaires, toujours faciles à déterminer. Comme les propriétés chimiques dépendent des propriétés physiques, une telle classification permet de retrouver les familles chimiques habituelles.

Depuis le mémorable essai de Mendeleeff, plusieurs savants ont cherché à classer les éléments chimiques naturels, en se basant sur certaines analogies chimiques et parfois physiques. La connaissance du numéro atomique Z , résultant des recherches spectrales de Moseley (1) a permis d'obtenir des classifications moins arbitraires et partant beaucoup plus sûres. Parmi celles-ci, déjà très nombreuses, je cite plus particulièrement le tableau de J. Perrin (2) et celui plus récent de Marcel Oswald (3) surtout adapté aux besoins industriels.

Mes multiples recherches sur les variations des principales propriétés physiques dans un groupe d'éléments correspondants, m'ont permis de classer les éléments par rapport aux gaz nobles. Cependant, il manquait encore à cette nouvelle classification, voisine des précédentes sur certains points, l'appui de la théorie électronique. Le présent travail comble cette lacune.

Chaque élément naturel de numéro atomique Z , défini par la loi de Moseley (1), de poids atomique P (en général différent d'un nombre entier), est souvent un mélange d'isotopes de même numéro Z , mais de poids atomiques sensiblement égaux à des nombres entiers, voisins de P .

J'appelle : *électron* le quantum de charge électrique négative pratiquement impondérable; *positon* le quantum de charge électrique positive pratiquement impondérable; *neutron* le quantum de masse dépourvu de toute charge électrique; *proton* la combinaison du positon avec le neutron.

Un isotope d'ordre Z , de poids P' , est constitué par Z électrons, Z protons et $\pi' = (P' - Z)$ neutrons (non combinés à des positons). Seul ce dernier nombre π' varie d'un isotope à l'autre. Les divers isotopes d'ordre Z sont d'abondance variable, ce qui explique que le poids P de l'élément habituel ne soit que rarement un nombre entier. Parmi ces divers isotopes, trois sont plus particulièrement importants.

P_1 correspondant à l'isotope à poids atomique le plus faible,

P_2 correspondant à l'isotope le plus abondant,

P_3 correspondant à l'isotope à poids atomique le plus élevé. En général, $P_1 < P_2 < P_3$. On a parfois les cas particuliers :

$$P_2 = P_1 \text{ (H, C, Ne...)}.$$

$$P_2 = P_3 \text{ (Ba, Os...)}.$$

$$P_3 = P_1 = P_2 \text{ (Gl, Na, P...)}.$$

On peut dire que dans les conditions physiques actuelles, P_2 correspond à l'élément le plus stable. Comme pour P , je constate que P_2 croît assez régulièrement avec Z . Pourtant quatre exceptions (quatre inversions) sont aujourd'hui discernables :

A et K Co et Ni Se et Br Te et I

L'hydrogène exclus, je trouve que $3N > P_2 \geq 2N$.

Pour $N < 21$, certains éléments donnent $P_2 = 2N$. Ce sont des éléments très stables, constituants principaux de l'air, de l'écorce terrestre et de la cellule vivante :

C, N, O, Mg; Si, S, Ca

j'ai montré (5) que :

$$P_2 = Z + 2.x$$

où (x) est un nombre entier. Autrement dit, les neutrons non combinés aux positons, $\pi_2 = P_2 - Z = 2.x$, s'ajoutent par couple (zéro compris) aux Z neutrons associés aux positons pour former les Z protons. Dans les éléments importants que je viens de citer, $\pi_2 = Z$. Par conséquent, Z est pair. D'après l'équation proposée, P_2 et Z sont simultanément pairs ou simultanément impairs. Cette règle ne présente au plus que deux exceptions certaines : azote et glucinium, et deux exceptions douteuses : xénon et platine. D'une façon générale, P est voisin de P_2 . La différence $(P_2 - P)$, positive ou négative, ne dépasse que rarement deux unités. Par contre la différence $(P_3 - P_1)$ est en général plus importante. Elle atteint par exemple neuf pour le xénon et le mercure et même dix pour l'étain. Le nombre π_2 croît assez régulièrement avec Z , à quelques rares exceptions près.

Dans l'atome *isolé* et à l'état normal, c'est-à-dire non ionisé, autour du noyau central formé par les π neutrons et les Z protons, se distribuent les Z électrons sur plusieurs couches désignées par K, L, M, N, O, P, Q... au fur et à mesure qu'elles s'éloignent du centre. Chaque couche électronique (x) se subdivise à son tour en plusieurs orbites : $x.s$; $x.p$; $x.d$; $x.f$... en s'écartant du noyau.

Couche K ou 1	= 1s
— L	2 = 2s; 2p
— M	3 = 3s; 3p; 3d
— N	4 = 4s; 4p; 4d; 4f
— O	5 = 5s; 5p; 5d
— P	6 = 6s; 6p; 6d
— Q	7 = 7s

L'orbite (xs) est saturée par deux électrons,

— (xp)	—	— six électrons,
— (xd)	—	— dix électrons,
— (xf)	—	— quatorze électrons.

La différence électronique entre deux orbites saturées consécutives d'une même couche est donc égale à quatre. L'ensemble de ces considérations dérive des recherches spectrales poursuivies depuis Moseley par de très nombreux savants. Dans l'élément massif habituel, la dernière et même parfois les deux orbites les plus externes peuvent être différentes de celles de l'élément isolé normal, par suite d'un gain ou d'une perte d'électrons. Ce cas n'est pas envisagé ici.

Le tableau ci-contre est constitué par des colonnes horizontales et verticales. Tous les éléments chimiques connus ou non sont rangés dans les cases ainsi formées, sans aucune répétition, sans laisser de vide entre deux éléments successifs, de façon que les numéros atomiques Z croissent sur chaque horizontale de la gauche vers la droite comme une suite de nombre entiers consécutifs, et sur chaque verticale du haut vers le bas. Les horizontales sont numérotées à partir du haut, par $n=0, n=1, \dots, n=7$ et les verticales par (m) nombre entier positif ou négatif. La verticale $(m=0)$ contient exclusivement tous les gaz rares, y compris le gaz noble inconnu $Z_0 = 104$ et le neutron. Tout élément Z de la verticale (m) , situé sur l'horizontale (n) , qui contient le gaz noble Z_0 ; obéit à :

$$(1) \quad Z = Z_0 + m$$

Comme tous les Z_0 sont pairs, les Z de chaque verticale sont ou tous pairs ou tous impairs. Le tableau ainsi constitué est parmi les tableaux imaginables, celui qui correspond aux plus grandes analogies électroniques possibles, à la plus grande continuité et par conséquent à la plus grande harmonie. Dans chaque verticale, les éléments ont entre eux la ressemblance électronique la plus grande.

L'horizontale $n=0$ n'a que le neutron Nn , sur l'hélium. L'horizontale $n=1$ débute avec l'hydrogène ($1s=1$) et se termine avec le glucinium ($1s=2; 2s=2$). Ces quatre atomes, surtout H et He , sont un peu à part de leurs suivants, parce que la structure électronique n'est encore qu'ébauchée; mais la place adoptée pour chacun d'eux, est la plus rationnelle.

Dans la colonne $m=0$, l'hélium exclus, les gaz nobles ont leurs deux orbites les plus externes semblables et saturées :

$$ns=2 \text{ et } np=6$$

où (n) désigne à la fois l'ordre de l'horizontale du tableau et l'ordre de la couche la plus externe. L'analogie électronique est donc très grande.

Avec la verticale fondamentale $(m=1)$, débutent toutes les orbites (s) pour se saturer dans la verticale $(m=2)$ sans aucune perturbation dans les autres couches plus profondes.

$$\begin{array}{ccccccc} \text{pour tous les atomes de } m=1, & \text{j'ai } (n+1) s=1 \\ - & - & - & m=2, & - & (n+1) s=2 \end{array}$$

En exceptant Li et Gf , la ressemblance devient plus grande encore et les trois orbites les plus externes sont semblables :

$$m = 1 : ns = 2; np = 6; (n+1)s = 1$$

$$m = 2 : ns = 2; np = 6; (n+1)s = 2$$

La verticale ($m = -5$) est la seconde colonne fondamentale. Elle comprend : B, Al, Ga, In, Tl. Avec elle, commencent toutes les orbites, (p) qui se développent régulièrement, sans perturber les autres orbites, jusqu'à saturation à six électrons pour $m = 0$.

Pour tous les éléments de $m = -5$, les deux orbites extrêmes sont les mêmes :

$$ns = 2 \quad \text{et} \quad np = 1$$

En résumé, pour tous les atomes à la droite de cette verticale incluse ($m = -5$), si l'on néglige H, He, Li et Gl, dans chaque colonne verticale, les deux orbites les plus externes sont les mêmes et souvent les trois. L'analogie électronique est donc manifeste. Elle n'est possible à un tel degré qu'avec le tableau proposé.

La troisième verticale fondamentale est ($m = -15$). Elle comprend Se, Y, un élément des terres rares, et Ac. Avec elle, débute toutes les orbites (d) qui se développent assez régulièrement, mais cette fois en perturbant souvent l'orbite extrême (s). Elle est caractérisée par les deux orbites externes :

$$(n-1)d = 1 \quad \text{et} \quad ns = 2$$

La verticale ($m = -7$) du cuivre est aussi importante. Avec ($m = -8$), se sont saturées les orbites (d) au détriment partiel de l'orbite externe (s). Avec ($m = -7$), caractérisée par :

$$(n-1)d = 10 \quad \text{et} \quad ns = 1$$

va se redévelopper la couche (ns), qui se saturera avec ($m = -6$), définie par :

$$(n-1)d = 10 \quad \text{et} \quad ns = 2$$

Entre ($m = -7$) et ($m = -15$), certaines perturbations se produisent dans l'orbite extrême (ns), au fur et à mesure que croît plus ou moins régulièrement l'orbite $(n-1)d$. Sur l'horizontale $n = 4$ du scandium, le chrome est seul aberrant, avec :

$$3d = 5 \quad \text{et} \quad 4s = 1 \quad \text{au lieu de} \quad 3d = 4 \quad \text{et} \quad 4s = 2$$

Sur l'horizontale $n = 5$ de l'Yttrium, les perturbations apparaissent dès le niobium, dans $5s$ et $4d$. Sur l'horizontale $n = 6$, les difficultés s'accumulent. Par contre avec $n = 7$, le développement est normal.

Dans $n = 6$, l'orbite ($5d$) apparaît avec la Lanthane pour s'interrompre aussitôt et laisser croître ($4f$) dès le Cérium. Cette orbite se développe de $Z = 58$ (Cérium) à ($Z = 71$ (Lutécium) avec $6s = 2$ et $5d = 1$. Dans le Lutécium, l'orbite ($4f$) est saturée par 14 électrons. Dès lors l'orbite ($5d$) va s'accroître, mais en apportant dès le Rhénium, des perturbations dans ($6s$). Les Terres Rares proprement dites, doivent correspondre aux éléments allant de $Z = 58$ à $Z = 71$, c'est-à-dire à ceux du développement de ($4f$). On a deux possibilités de classement pour la même analogie électronique : ($n-1d$) = 1 et $ns = 2$, à savoir Se, Y, La et Ac ou bien Sc, Y, Lu et Ac. Par contre, ($m = -14$) ne donne que Ti, Zr, Ct et Th, avec ($n-1d$) = 2 et $ns = 2$. Les analogies électroniques de ($m = -14$) de

($m = -7$) et la relation [1], permettent de classer sans ambiguïté les éléments des verticales entre ($m = -14$) et ($m = -7$), malgré de légères perturbations dans les (ns), ou plusieurs structures électroniques possibles. Le choix entre Se, Y, La, Ac et Sc, Y, Lu, Ac, même s'il paraît arbitraire, n'affecte en rien la classification des autres groupes électroniquement analogues, qui sont nécessairement situés comme le veut le tableau. Par contre, on peut avoir soit Sc, Y, La, Ac à la droite de Ca, Sr, Ba, Ra soit Sc, Y, Lu, Ac à la gauche de Ti, Zr, Hf, Th. Dans le premier cas (que j'avais admis (5) précédemment) les Terres Rares se développent sur $n=5$, à la droite de Ba. Dans le dernier cas, elles se groupent sur $n=6$, à la gauche du Lutécium. Cette dernière représentation me paraît aujourd'hui préférable pour l'harmonie électronique du tableau. Cependant, la colonne du Scandium reste une colonne de transition, avec deux positions possibles suivant la propriété considérée.

L'analogie électronique est incontestable dans la plupart des verticales. Trois d'entre elles sont fondamentales ($m = -15$; $m = -5$; $m = 1$) parce qu'y apparaissent les orbitales $(n-1)d$; np et $(n+1)s$. On peut y joindre les verticales $m = -14$; $m = -7$; $m = 0$; $m = 2$. La colonne des gaz nobles ou colonne de saturation électronique, joue un rôle de premier plan, si l'on considère chaque élément Z correspondant au gaz noble Z_0 de la même horizontale. Chaque verticale définit alors un groupe correspondant au groupe des gaz nobles,

La classification électronique qui vient d'être exposée ne sert pas qu'à rappeler rapidement la constitution atomique et l'analogie électronique des éléments libres. Son utilité est beaucoup plus grande parce que la structure électronique conditionne plus ou moins profondément diverses propriétés physiques des éléments et des composés. En effet, si je porte en ordonnées, une certaine propriété physique d'éléments d'une *classification logique*, et en abscisses la même propriété des gaz nobles, avec les mêmes conditions restrictives, j'obtiens soit une ligne brisée, soit une courbe plus ou moins compliquée. Si j'adopte la classification précédente, je remarque, dans presque tous les cas, que, *ou la ligne brisée est la moins dentelée de toutes, c'est-à-dire la plus proche d'une courbe continue, ou la courbe est la plus simple de toutes et souvent même une droite*. Cette importante constatation prouve que cette classification traduit le mieux, non seulement la structure électronique des atomes libres mais encore les variations des propriétés physiques des groupes d'éléments à l'état massif. Ces faits s'étendent quantitativement aux corps composés correspondants (4,5). Par conséquent, cette classification fournit mieux que des comparaisons qualitatives, puisqu'elle conduit souvent à des résultats numériques précis.

Les propriétés physiques imposent les propriétés chimiques. L'existence des courbes simples ou des droites que j'ai maintes fois signalées, dans l'étude des variations des propriétés physiques dans les groupes correspondants, implique la variation continue des propriétés chimiques dans ces mêmes groupes. C'est pourquoi le tableau précédent rassemble dans chaque verticale, des éléments

chimiquement analogues et permet de retrouver les familles chimiques classiques.

L'épine dorsale de la correspondance est la verticale des gaz nobles. Ces corps sont presque inactifs. A peine peut-on signaler leurs hydrates et quelques combinaisons fragiles avec le platine, le palladium et le mercure. Une ligne un peu floue sépare les vrais métaux des vrais métalloïdes. Elle s'étend en escalier, laissant à sa gauche Al, Ge, Sb, Po et à sa droite B, Si, As, Te, Ab. Entre cette ligne brisée et la verticale ($m = -1$) incluse, se concentrent les véritables métalloïdes. Entre ($m = -14$) et ($m = -11$) incluses, se rassemblent les métaux susceptibles de donner des anhydrides d'acide. La verticale ($m = -15$) voit apparaître « la hernie » des Terres Rares. Ma classification permet d'en retrouver les groupes et sous-groupes classiques. Avec l'Yttrium naissent vraiment les « faux isotopes » de J. Perrin (2), et le groupe yttrique : Y, Lu, Yb, Tu, Er, Ho. Dy, Tb, Gd, Eu. Le groupe cérique comprend : Sa, Il, Nd, Pr, Ce et un peu à part La. On peut subdiviser le groupe yttrique en sous-groupe terbique : Eu, Gd, Tb, et en sous-groupe erbique : Dy, Ho, Er, Tu. Tout cela est en accord avec les méthodes habituelles de séparation des Terres Rares, avec la solubilité des sulfates doubles alcalins, avec la coloration des ions trivalents, avec la susceptibilité magnétique, etc. En admettant Sc, Y, La, Ac on séparerait l'Yttrium des éléments qu'en général on considère comme faisant partie de son groupe. Par contre certains alignements sont meilleurs avec une telle représentation.

Conclusions. — Le tableau des éléments chimiques que je viens d'exposer, en admettant l'alignement des numéros atomiques par rapport à ceux des gaz nobles, et l'analogie électronique, permet de retrouver rapidement certaines structures électroniques, les groupes correspondants que j'avais antérieurement obtenus et enfin les familles chimiques habituelles.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) MOSLEY, 1913 ; 1914 ; 1915.
- (2) J. PERRIN, Les Atomes, 1930.
- (3) M. OSWALD, 17 et 18^e Congrès. *Chim. Ind.*, 1937 et 1938.
- (4) R. LAUTIK, *Bull. Soc. Chim.*, 1936 et 1937.
- (5) R. LAUTIK, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 695 ; 1938, 5, 1307.

N° 68. — Sur les différentes formes de l'acide β -éthylhydroxycampholique et les conditions de leurs transformations mutuelles ; par Jean VÈNE.

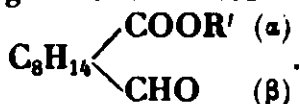
(23.12.1938.)

L'acide β -éthylhydroxycampholique a pu être obtenu sous trois formes à points de fusion différents, pouvant se transformer aisément les unes dans les autres.

L'étude de ces formes et des conditions de leurs transformations mutuelles conduit l'auteur à un essai d'interprétation des curieux phénomènes observés.

Dans une publication antérieure (1), nous avons exposé les conditions de préparation synthétique des acides β -hydroxycampholiques monosubstitués de formule générale : $C_8H_{14} \begin{cases} COOH & (\alpha) \\ CHOH-R & (\beta) \end{cases}$

Nous rappellerons seulement ici que ces acides-alcools s'obtiennent par ouverture par HONa du cycle lactonique des β -campholides β -monosubstituées, puis acidification, ces campholides étant elles-mêmes préparées par condensation des dérivés organo-magnésiens mixtes sur les esters de l'acide β -aldéhyde camphorique :



Or, l'un de ces acides-alcools, l'acide β -éthylhydroxycampholique $C_8H_{14} \begin{cases} COOH \\ CHOH-C_2H_5 \end{cases}$ présente la particularité de pouvoir être obtenu,

par recristallisation dans des solvants appropriés sous deux formes à points de fusion nettement distincts, formes aisément transformables l'une dans l'autre comme nous allons le voir. Les recherches expérimentales que nous avons entreprises en vue d'étudier les conditions de transformations mutuelles de ces deux formes nous ont permis en outre de mettre en évidence l'existence d'une troisième forme, ayant un point de fusion plus élevé et pouvant également se transformer en les deux premières.

Ce sont ces expériences, les résultats parfois inattendus auxquels elles nous ont conduit et l'essai de leur interprétation que nous allons exposer dans ce mémoire.

I. — OBTENTION ET CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTES FORMES.

1^{re} Forme F. 73°.

Si l'on recristallise l'acide-alcool brut (obtenu par précipitation chlorhydrique après action de la soude alcoolique sur la β -éthyl- β -campholide, dans un mélange éther-ligroïne) on obtient des cristaux fondant à 73° (P. F. instantané) au bain de mercure et donnant à l'analyse les chiffres suivants :

	CO/O	67,19-67,21	H/O/O	10,67-10,73
Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$		67,23		10,35

Un dosage acidimétrique donne : P. M. trouvé 220 (P. M. calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$: 214).

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu pour $c = 10,4$ est : $[\alpha]_D^{18} = +33^{\circ},3$.

Etude cristallographique. — Par recristallisation lente dans un mélange éther-ligroïne, les cristaux de F. 73° ont pu être obtenus sous forme assez volumineuse pour permettre leur étude cristallographique. Ils sont de deux types :

a) Cristaux courts, dont l'allongement ne dépasse pas deux fois la largeur ; ils sont souvent aplatis suivant g^1 (010).

(1) J. VÈNE, *Ann. Chim.*, (XI), 1938, 10, 194 et sq.

b) Cristaux allongés suivant l'arrête $m h^1 (110) (100)$.

Ces deux types présentent la symétrie orthorhombique holoaxe. Leurs paramètres sont les suivants :

$$a : b : c = 0,9298 : 1 : 2,531$$

Les angles mesurés et calculés sont comparés dans le tableau suivant :

Notation		Angles	
Lévy	Miller	Mesurés	Calculés
$m m$	(110) ($\bar{1}10$)	94°10'	"
$m A^1$	(110) (010)	137°10'	137°5'
$m g^1$	(110) (010)	132°55'	132°55'
$h^1 g^1$	(100) (010)	90°	90°
$g^1 c^1$	(010) (101)	110°	110°10'
$c^1 c^1$	(101) ($\bar{1}01$)	139°40'	"
$m b^{1/2}$	(110) (111)	148°50'	148°50'
$b^{1/2} b^{1/2}$	(111) ($\bar{1}11$)	106°	105°55'

Les formes observées sont les suivantes :

$$\text{Type } a : m h^1 g^1 e^1 b^{1/2} \quad \text{Type } b : m g^1 e^1$$

Cette forme F. 73° s'obtient également par recristallisation de l'acide-alcool dans d'autres solvants anhydres tels que le chloroforme, l'acétate d'éthyle, la ligroïne chaude, le benzène. Signalons toutefois dès maintenant qu'une analyse faite sur des cristaux de F. 73°, obtenus par recristallisation dans le benzène à chaud, fournit les chiffres suivants : C 0/0 : 70,83 ; H 0/0 : 10,10.

2° Forme F. 87°.

Si l'on recristallise dans l'alcool à 95° ou un mélange eau-alcool le même acide-alcool brut, on obtient de beaux cristaux fondant instantanément à 87° au bain de mercure et donnant à l'analyse les chiffres suivants :

C 0/0 : 65,04-65,09, H 0/0 : 10,48-10,50. Un dosage acidimétrique donne : P. M. trouvé : 222.

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu pour $c = 12,47$ est : $[\alpha]_D^{18} = + 37°,6$.

Etude cristallographique. — Une étude cristallographique a pu également être faite sur cette forme F. 87°. Les cristaux présentent une symétrie orthorhombique holoaxe ; leurs paramètres sont :

$$a : b : c = 0,5969 : 1 : 2,325$$

Les angles mesurés et calculés sont les suivants :

Notation		Angles	
Lévy	Miller	Mesurés	Calculés
$m m$	(110) ($\bar{1}10$)	118°20'	"
$m g^1$	(110) (010)	120°40'	120°50'
$m b^{1/2}$	(110) (111)	121°	120°55'
$b^{1/2} b^{1/2}$	(111) ($\bar{1}11$)	118°10'	118°
$c^1 b^{1/2}$	(101) (111)	153°50'	154°
$g^1 c^1$	(010) (101)	105°40'	105°42'
$c^1 c^1$	(101) ($\bar{1}01$)	148°	"

La seule forme observée est mg^1eb .

Ainsi, les valeurs des angles des cristaux de la forme F. 87° diffèrent très nettement de celles des angles de la forme F. 73°.

3° Obtention d'une forme F. 105°.

Les deux formes précédemment décrites ont donc, au bain de mercure, des points de fusion instantanés nettement différents. Mais si, après fusion, on continue à élever lentement la température du bain, on observe au bout de quelques instants une recristallisation sous une forme qui fond alors définitivement à 105°. D'ailleurs, en chauffant très lentement à partir de la température ordinaire des échantillons des formes F. 73° et F. 87° sur le bain de mercure, on n'observe la fusion qu'à 105°.

Cette forme F. 105° s'obtient également en fondant l'une des deux formes F. 73° et F. 87° puis maintenant pendant quelques minutes à la température de 110° environ le liquide de fusion : abandonné au refroidissement, celui-ci cristallise en un solide de F. 105°.

Analyse. — C 0/0 : 68,22-68,22; H 0/0 : 10,41-10,21. Un dosage acidimétrique : P. M. trouvé : 221.

Le pouvoir rotatoire dans l'alcool absolu pour $c = 2,29$ est : $[\alpha]_D^{25} = +40,5$.

N. B. Dans la suite de cet exposé, nous désignerons pour abrégé par F. 73°, F. 87° et F. 105° les trois formes que nous venons de décrire.

II. — ETUDE DES CONDITIONS DE TRANSFORMATIONS MUTUELLES.

1° Passage de F. 73° à F. 87° et passage inverse,

Des cristaux de F. 73° obtenus par recristallisation dans un mélange éther-ligroïne, puis laissés à l'air libre, perdent peu à peu leur transparence et sont, au bout de quelques jours, entièrement transformés en cristaux blanchâtres, complètement opaques, de F. 87°. La transformation est plus rapide et pratiquement complète en 24 heures si l'on opère sur des cristaux pulvérisés placés en atmosphère saturée de vapeur d'eau à la température ordinaire.

F. 87° se conserve indéfiniment à l'air libre et un long séjour dans le vide sulfurique ne change pas son point de fusion. Mais il suffit de le dissoudre dans l'éther anhydre et d'ajouter un peu de ligroïne pour obtenir par évaporation une recristallisation en F. 73°. Celle-ci redonne à son tour F. 87° par simple recristallisation dans un mélange eau-alcool.

Ces faits nous ont d'abord conduit à penser que les cristaux de la forme F. 87° devaient dériver, par une simple hydratation, de la forme F. 73° que nous pensions être la forme anhydre. Mais quel serait alors l'état d'hydratation ? Les chiffres des analyses (C 0/0 : 65,01-65,09) correspondraient à une forme possédant $1/3$ H₂O par molécule, chiffre un peu inattendu, mais cependant admissible.

Pour avoir une donnée confirmant ce chiffre, nous avons eu l'idée de suivre les variations de poids de cristaux de F. 73° pendant leur transformation en F. 87°, afin de voir si l'augmentation de poids à laquelle nous nous attendions correspondait bien à ce degré d'hydratation. Or, à notre grande surprise, nous avons constaté que la transformation de F. 73° en F. 87° s'accompagnait, non d'une augmentation, mais d'une *diminution* de poids. Une première expérience, faite sans précautions spéciales, en laissant simplement à l'air libre un poids déterminé de substance, nous a fourni les chiffres suivants :

Poids initial de substance : 0,7880 g.

Temps en heures.....	18	42	66	90	114	138	162	186	210
Perte de poids (en mg.)	21,0	67,0	76,6	81,5	84,4	86,5	87,3	87,8	88,0
Perte en 24 heures		46,0	9,6	4,5	2,9	2,0	0,8	0,5	0,2
Perte totale en 0/0	2,7	8,5	9,7	10,3	10,7	10,9	11,1	11,1	11,1

Une seconde expérience a été faite en plaçant la substance dans une enceinte close pleine d'air à la pression atmosphérique et saturé de vapeur d'eau à la température de 14°. Nous y avons suivi parallèlement les variations de poids de gros cristaux d'une part et de cristaux finement pulvérisés d'autre part. Comme nous nous y attendions, la transformation atteint plus rapidement sa limite pour les seconds que pour les premiers, mais cette limite correspond, à peu de chose près, au même pourcentage de variation dans les deux cas :

Temps en heures	Perte de poids (en mg.)		Perte totale en 0/0	
	Gros cristaux S = 0,2645 g.	Cristaux pulvérisés S = 0,4278 g.	Gros cristaux	Cristaux pulvérisés
7	2,5	37,3	0,9	8,7
24	11,0	45,4	4,2	10,6
72	25,5	45,6	9,6	10,7
96	28,0	45,7	10,6	10,7
144	29,1	45,7	11,0	10,7
176	29,4	45,7	11,1	10,7
216	29,4	45,7	11,1	10,7

Ainsi la transformation de F. 73° en F. 87° se fait avec une perte de poids de 11 0/0 environ. Cette variation de poids est donc le résultat d'un phénomène plus complexe qu'une simple hydratation.

Or, nous avons signalé précédemment que la forme F. 73° obtenue par recristallisation dans le benzène donnait à l'analyse des chiffres correspondant à une teneur en carbone supérieure à celle calculée pour $C_{12}H_{22}O_3$, ce qui semble impliquer la possibilité de la présence dans F. 73° de solvant de cristallisation (ici, benzène). Nous avons alors suivi de la même manière que ci-dessus les variations de poids de F. 73°, obtenue par recristallisation dans le benzène, dans sa transformation, en atmosphère humide, en F. 87° : la perte totale de poids observée a été de 8,5 0/0. Une expérience analogue, faite avec F. 73° venant d'une recristallisation dans la ligroïne chaude, a mis en évidence une perte de poids de 6,8 0/0.

Ainsi, la perte de poids subie par F. 73° dans sa transformation en F. 87° dépend de la nature du solvant anhydre ayant servi à la cristallisation.

Nous avons en outre observé que F. 87°, placée dans le vide sulfurique, subissait une perte de poids qui, sensiblement terminée au bout de 3 à 4 jours, atteignait environ 3,2 0/0 ; placée alors en atmosphère non sèche, son poids augmentait et tendait vers sa valeur primitive : cette augmentation de poids était d'ailleurs à son début très rapide, à tel point que, si l'on plaçait la substance sur le plateau d'une balance ensuite équilibrée, on pouvait à la vue observer le déplacement continu de l'équilibre.

L'analyse de F. 87°, laissée 5 jours dans le vide sulfurique, a été faite en prenant la précaution, dans les pesées et manipulations, de la laisser le moins de temps possible en contact avec l'air ; elle a donné les chiffres suivants : C 0/0 = 66,05, H 0/0 = 10,40 qui ne sont plus très éloignés des pourcentages calculés pour $C_{12}H_{22}O_3$.

2° Passage de F. 73° et F. 87° à F. 105° et passages inverses.

Nous avons dit plus haut que le liquide de fusion provenant de F. 73° ou de F. 87°, chauffé quelques minutes vers 110°, donnait, après refroidissement F. 105°. Celle-ci peut également s'obtenir par chauffage au-dessous de leurs points de fusion de F. 73° et F. 87° pendant un temps suffisant.

Nous avons étudié les conditions de ces transformations en opérant de la façon suivante : un poids déterminé de substance était placé dans une étuve à air sec portée à la température de 60° ; les variations de poids étaient suivies en pesant la substance à des intervalles de temps convenables. Les résultats obtenus ont été les suivants :

A. Transformation : F. 73° → F. 105°

Poids de substance : 0,8011 g.

Temps en heures	Perte en mg.	Perte en 0/0
4	83,6	7,8
8	86,4	7,9
22	87,2	8,0

Ainsi, au bout de 4 heures, la transformation est déjà presque complète : elle s'accomplit avec une perte de poids de 8 0/0 environ. Il y a lieu de remarquer que F. 105° ainsi obtenu fournit à l'analyse les chiffres suivants : C 0/0 = 68,18, H 0/0 = 10,50, ce qui semble pouvoir s'expliquer par une transformation très partielle de l'acide-alcool en campholide ; un dosage acidimétrique fournissant $M = 225$ (calc. pour $C_{12}H_{22}O_3$: 214) vient corroborer cette hypothèse.

Une simple recristallisation de F. 105° dans un mélange éther-ligroïne redonne des cristaux de F. 73°.

B. Transformation : F. 87° $\rightarrow$ F. 105° et transformation inverse.

Une première expérience nous a donné les résultats suivants :

Poids de substance : 1,0691 g.

Temps en heures	Perte en mg.	Perte en 0/0
4	30,7	2,9
8	32,8	3,0
22	33,6	3,1

Une seconde expérience, prolongée davantage, nous a fourni les chiffres suivants :

Poids de substance : 0,8541 g.

Temps en heures	Perte en mg.	Perte en 0/0
7	22,7	2,6
74	24,1	2,8
24	27,1	3,1
43	29,7	3,3

Ainsi, la transformation F. 87° $\rightarrow$ F. 105° s'accompagne d'une perte de poids de 3,3 0/0 environ.

inversement, F. 105° placée dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau à 15° se transforme lentement en F. 87°, en augmentant de poids. L'une de nos expériences nous a donné par exemple les résultats suivants :

Poids de substance : 0,6115 g.

Temps en heures	Gains en mg.	Gains en 0/0
3,5	7,4	1,2
7	12,1	1,9
22	19,1	3,1
47	21,9	3,5
71	25,5	4,1
95	26,0	4,4
119	27,2	4,4

Cette augmentation est du même ordre que la diminution observée dans la transformation inverse, mais cependant différente. Une simple recristallisation de F. 105° dans un mélange eau-alcool fournit également F. 87°.

III. — ESSAI D'INTERPRÉTATION DES FAITS OBSERVÉS.

Comment interpréter l'ensemble des fait expérimentaux que nous venons d'exposer ?

Un premier point semble hors de doute : les trois formes à points de fusion différents correspondent au même individu chimique ; le fait qu'une simple recristallisation dans un solvant convenable permette le passage de l'une à l'autre semble même exclure l'hypothèse que l'une des formes soit polymère d'une autre.

Un second point ne semble pas non plus souffrir de discussion : F. 87° est une forme hydratée, la plus stable à l'air à la tempé-

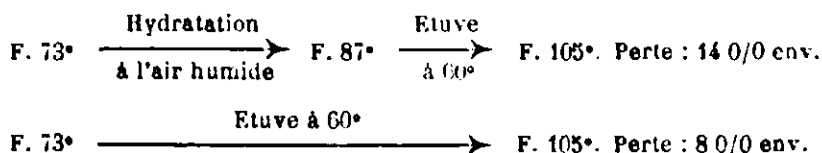
rature ordinaire ; ceci est démontré par la transformation : F. 73° $\rightarrow$ F. 87° qui se fait rapidement en atmosphère humide, alors qu'elle ne s'opère pas dans le vide sulfurique ou un simple vide très poussé, et aussi par l'obtention de F. 87° ou de F. 105° dans un mélange d'eau et d'alcool en proportions quelconques. Enfin, F. 105° est très vraisemblablement la forme anhydre stable à température plus élevée ; elle ne se transforme que lentement en F. 87° à l'air humide : elle est donc plus stable dans ces conditions que F. 73°.

Ces trois points étant admis, il reste à expliquer les variations de poids subies par la substance pendant ses transformations.

1° Le passage F. 73° $\rightarrow$ F. 87° se fait avec une *perte* de poids : il semble que les causes de cette perte de poids ne peuvent être qu'un départ de solvant de cristallisation ou qu'une volatilisation partielle de la substance elle-même. La présence de solvant de cristallisation dans F. 73° ne semble pas faire de doute dans le cas où elle est obtenue par exemple par recristallisation dans le benzène, comme l'indiquent les chiffres de l'analyse précédemment citée ; la perte de poids, dans ce cas, pourrait être simplement la différence entre le poids de benzène s'éliminant et le poids de l'eau se fixant pendant la transformation. Cette perte de solvant de cristallisation expliquerait également le fait que les variations de poids constatées dans les transformations F. 73° $\rightarrow$ F. 87° dépendent de la nature du solvant dans lequel F. 73° a été obtenue.

Mais il faut remarquer qu'une telle interprétation ne semble plus possible pour expliquer le passage de F. 73°, obtenue par recristallisation dans éther-ligroïne, à F. 87°. Si le seul phénomène entraînant une perte de poids au cours de cette transformation était le départ d'éther de cristallisation, il impliquerait la présence dans F. 73° d'une quantité relativement considérable (de l'ordre de 14 à 15 0/0, puisque F. 87° doit alors comporter environ $\frac{1}{3}$ H₂O par molécule) de solvant de cristallisation, quantité dont l'importance s'avèrerait en contradiction avec les résultats fournis par les analyses et le dosage acidimétrique.

Nous sommes donc amené à penser qu'outre le départ de solvant, il se produit une volatilisation partielle de la substance, accompagnant sans doute la substitution de la petite quantité de solvant primitif par de l'eau ; cette volatilisation s'arrête d'ailleurs absolument dès que la transformation en F. 87° est complète. Ce phénomène de volatilisation, lié à cette substitution, expliquerait l'anomalie apparente qui existe dans les « bilans » des variations de poids des deux passages :



le phénomène d'hydratation avec départ simultané du solvant primitif n'intervenant que dans le premier processus.

2° Pour la transformation F. 87° $\rightarrow$ F. 105° et la transformation

inverse, les variations de poids observées sont compatibles avec les hypothèses faites plus haut sur la nature de ces deux formes, F. 87° pouvant toutefois retenir une quantité variable d'eau, pouvant atteindre $1/2 \text{ H}_2\text{O}$ par molécule.

3° Enfin, le dimorphisme de F. 73° et F. 87° peut s'expliquer justement par la présence de quantités, plus ou moins grandes d'ailleurs, de solvants de cristallisation : cette présence en effet peut suffire, comme cela a été signalé dans de nombreux cas, à modifier la forme cristalline d'une substance.

APPENDICE. — Comme nous l'avons constaté au cours de recherches bibliographiques, faites pour nous rendre compte s'il existait des cas analogues antérieurement signalés, on trouve dans la littérature chimique de nombreux exemples de corps pouvant se présenter sous plusieurs formes cristallines ou ayant des formes à points de fusion distincts ou encore cristallisant avec des quantités variables de solvant. Mais en général il n'y a pas, pour une même substance, coexistence de ces trois particularités. Nous n'avons notamment pas trouvé d'exemple de corps pouvant se présenter sous trois formes à points de fusion différents et donnant lieu à une perte de poids dans une transformation à l'air et à température ordinaire de l'une de ses formes dans une autre.

Le seul cas qui se rapprocherait un peu de celui que nous avons étudié est le suivant. Dans l'étude de l'action de l'aldéhyde benzoique sur l' α -méthylcyclohexanone, Haller et Cornubert (2) ont isolé par recristallisation dans l'alcool un produit fondant à 120° et dont l'analyse correspond à la formule brute : $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2$. Ce corps, dissous dans le benzène, en cristallise en gros cristaux fondant à 91-92° et dont l'analyse correspond bien à la formule : $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2, 1 \text{ C}_6\text{H}_6$. Par recristallisation troublée dans le benzène, le produit isolé correspond sensiblement à la composition : $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2, 1/2 \text{ C}_6\text{H}_6$. Les auteurs signalent, que ces deux sortes de cristaux perdent leur benzène à l'air ; les diminutions de poids observées ne sont pas les mêmes pour l'une et pour l'autre forme ; les auteurs ne donnent pas d'indications sur la composition et les propriétés du corps issu de cette transformation et ajoutent d'ailleurs que la question resterait à éclaircir plus complètement.

Il n'est pas impossible que des cas analogues à celui qui fait l'objet de notre mémoire aient été signalés et même étudiés : nous serions très heureux que les chimistes qui en auraient eu connaissance veuillent bien nous les signaler.

(Faculté des Sciences de Rennes. Laboratoire de Chimie.)

(2) HALLER et CORNUBERT, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1641.

N° 69. — Action à différentes températures, des dérivés organo-magnésiens sur l'ester méthyllique de l'acide β -aldéhyde camphorique ; par Jean VÈNE.

(27.12.1938.)

L'action des dérivés organo-magnésiens sur l'ester méthyllique de l'acide β -aldéhyde camphorique est complexe ; la nature et les proportions des produits obtenus dépendent essentiellement des conditions dans lesquelles la réaction est effectuée. L'auteur expose ici les résultats qu'il a obtenus en opérant à température relativement basse (0° et température ordinaire) ou au contraire à 110° et 140°, au sein de solvants appropriés.

Dans un travail antérieur (1), nous avons montré que l'action des dérivés organo-magnésiens $R\ Mg\ X$ sur les esters β -aldéhyde camphoriques : $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{COOR}' & (\alpha) \\ \text{CHO} & (\beta) \end{smallmatrix}$ (I) au sein de l'éther anhydre donne comme produit principal les β -campholides β -monoalcoylées

et β -monoarylées : $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{R} \end{smallmatrix}$ (II). Il semble légitime de pen-

ser que, dans la formation de (II), il y a réaction de l'organo-magnésien sur la seule fonction aldéhyde donnant au premier moment l'ester-alcool : $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{COOR}' \\ \text{CHOH.R} \end{smallmatrix}$ qui se cyclise ensuite.

Mais les rendements obtenus en β -campholides monosubstituées cristallisées sont loin d'être quantitatifs et nous avons décelé, dans les huiles incristallisables issues de cette réaction, la présence de corps à teneur en carbone plus élevée que ne le sont les campholides, indiquant qu'il y avait eu réaction partielle de la fonction ester (2). Nous avons pensé qu'il pouvait être intéressant d'essayer d'opérer dans des conditions différentes en changeant notamment la nature du solvant et agissant sur la température à laquelle la réaction est effectuée. Nous avons ainsi essayé d'une part d'améliorer le rendement en β -campholide substituée cristallisée en opérant à température assez basse pour empêcher l'attaque de la fonction ester, d'autre part au contraire de faire réagir complètement les deux fonctions aldéhyde et ester en opérant à température élevée.

Nous exposons dans ce mémoire les résultats obtenus au cours de ces essais, faits à partir de l'ester *méthyllique* de l'acide β -aldéhyde camphorique.

I. Essais faits à température peu élevée

Nous avons utilisé, pour nos essais à température relativement basse, seulement le bromure d'éthylmagnésium.

(1) J. VÈNE. *Ann. Chim.* (XI), 1938, 10. 194 et sq.

(2) J. VÈNE, *Loc. cit.*, p. 207 et sq.

A. Essais faits à la température ordinaire.

Dans une première opération, nous avons fait un magnésien à partir de 24 g. de magnésium, 110 g. de bromure d'éthyle et 300 cm³ d'éther anhydre, puis nous avons ajouté peu à peu, à froid et très lentement, 50 g. d'ester-aldéhyde. Après reprise par l'eau glacée et ClH en quantité calculée, extraction à l'éther, lavage au CO₃Na₂, séchage sur SO₄Na₂ et évaporation du solvant, nous avons obtenu une cristallisation partielle en β -éthylcampholide; les huiles, séparées, laissent déposer à la longue de petites quantités d'éthylcampholide, dont nous avons pu finalement isoler 13,5 g. au total, ce qui fait ressortir un rendement de 28 0/0, nettement inférieur au rendement obtenu (37 à 40 0/0) en chauffant à reflux pendant une heure après fin d'addition de l'ester-aldéhyde.

Dans une seconde opération, faite sur des quantités plus petites de substance et menée plus rapidement, nous n'avons obtenu qu'une quantité infime de produit cristallisé.

B. Essai fait vers 0°.

Nous sommes partis de 5 g. de magnésium, 23 g. de bromure d'éthyle, et 80 cm³ d'éther anhydre; puis, après refroidissement par un mélange glace-sel, nous avons ajouté par petites fractions et lentement (durée totale de l'addition : 35 minutes) 20 g. d'ester-aldéhyde. Après un traitement du produit de la réaction identique à celui cité plus haut, il reste une huile ne cristallisant pas, même par amorce avec l'éthylcampholide. L'huile est alors rectifiée: on n'obtient pas de palier très net; la fraction principale (14 g.), passant de 152 à 160° sous 17 mm., a l'odeur caractéristique de l'ester-aldéhyde de départ; elle donne à l'analyse les chiffres suivants: C 0/0 : 70,4 H 0/0 : 9,4; c'est très vraisemblablement un mélange d'éthylcampholide (C 0/0 : 73,4; H 0/0 : 10,2) et d'ester aldéhyde (C 0/0 : 66,7; H 0/0 : 9,1) n'ayant pas réagi, renfermant peut-être en outre une petite quantité de β -campholide :

$C_8H_{13}<\begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix}>O$ (C 0/0 : 71,3; H 0/0 : 8,4) dont nous avons antérieurement montré la possibilité de formation dans cette réaction.

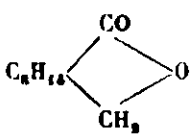
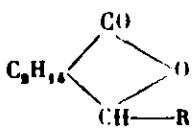
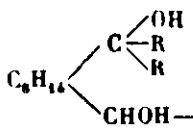
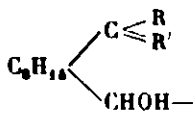
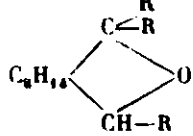
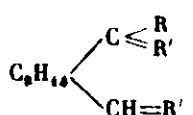
Ainsi, en opérant à la température ordinaire, le rendement en éthyl- β -campholide cristallisée est nettement moindre que celui obtenu en chauffant au sein de l'éther et si l'on opère à une température voisine de 0°, la réaction devient très incomplète, une partie de l'ester-aldéhyde ne réagissant pas.

II. Essais faits à température plus élevée.

Signalons tout d'abord que nous avons fait un essai d'attaque par le bromure d'éthylmagnésium des deux fonctions ester et aldéhyde au sein de l'éther anhydre, en prolongeant la durée de chauffage après fin d'addition. L'huile obtenue après reprise et traitement habituels ne cristallise pas après une attente de plusieurs

jours, même par amorce avec de l'éthylcampholide cristallisée. On rectifie sous vide et la fraction principale passe à 155-160° sous 17 mm. Cette fraction ne marquant elle non plus aucune tendance à la cristallisation, elle est rectifiée à nouveau et on isole la fraction centrale, passant à 156-158° sous 17 mm., dont l'analyse fournit les chiffres suivants : C 0/0 : 83,1 ; H 0/0 : 12,6. Cette huile, qui décolore instantanément une solution chloroformique de brome, est très vraisemblablement un mélange de 6, 5 et 4. (Cf. ci-dessous).

Avant d'exposer les résultats que nous avons obtenus en utilisant le toluène et le xylène comme solvants réactionnels, il nous semble utile de donner un tableau d'ensemble des pourcentages calculés pour les teneurs en C et H des différents composés susceptibles de se former dans la réaction, compte tenu des départs possibles de molécules d'eau se traduisant par une cyclisation ou une création de doubles liaisons :

(1)		C 0/0 = 71,3	H 0/0 = 9,6		
		$\begin{matrix} R = CH_3 \\ (R' = CH_3) \end{matrix}$		$\begin{matrix} R = CH_2 \cdot CH_3 \\ (R' = CH \cdot CH_3) \end{matrix}$	
		C 0/0	H 0/0	C 0/0	H 0/0
(2)		72,5	10,0	73,4	10,3
		72,8	12,2	74,9	12,6
(4)		79,5	12,3	80,6	12,7
(5)		79,5	12,3	80,6	12,7
(6)		87,6	12,4	87,2	12,8

A. Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'ester-aldéhyde au sein du toluène.

Nous sommes partis de 24 g. de magnésium, 109 g. de bromure d'éthyle, 250 cm³ d'éther anhydre ; une fois le magnésien entièrement formé, on ajoute peu à peu 40 g. d'ester-aldéhyde en solution dans 250 cm³ de toluène. L'éther est chassé et l'on chauffe ensuite pendant deux heures à reflux en solution toluénique, c'est-à-dire

vers 110°. Après reprise et traitement habituels, on chasse le toluène par chauffage sous vide et on rectifie ; la fraction centrale, principale, passe de 148 à 160° sous 16 mm. ; celle-ci, rectifiée à nouveau, fournit trois fractions : ($p = 16$ mm.).

Fraction I. $t < 146^\circ$.

Fraction II. $146^\circ < t < 152^\circ$. Fraction principale (11 g.).

Fraction III. $152^\circ < t < 165^\circ$.

La fraction principale II donne à l'analyse les chiffres suivants : C 0/0 : 80,7-80,7 ; H 0/0 : 12,1-12,7. Elle décolore instantanément une solution chloroformique de brome. Comme elle ne passe pas à point fixe, il est probable que c'est un mélange de 4 et de 5 pouvant contenir de petites quantités de 3 et 6.

Dans la fraction I se déposent à la longue (au bout d'un mois environ) une petite quantité (0,35 g.) de cristaux fondant à 105° dont l'analyse fournit : C 0/0 : 74,2 ; H 0/0 : 11,9. C'est très vraisemblablement le dialcool 3. L'huile restant après séparation des cristaux donne à l'analyse : C 0/0 : 79,1 ; H 0/0 : 12,6, chiffre se rapprochant de ceux fournis par la fraction II. La petite quantité de produit cristallisé obtenu ne nous a pas permis d'en poursuivre l'étude.

B. Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'ester-aldéhyde au sein du xylène.

Nous sommes partis de 18 g. de magnésium, 82 g. de bromure d'éthyle, 200 cm³ d'éther anhydre, puis 30 g. d'ester-aldéhyde en solution dans 150 cm³ de xylène. L'éther est chassé et l'on chauffe ensuite pendant quatre heures à reflux en solution xylénique, c'est-à-dire vers 140°. Après reprise et traitements habituels, on chasse le xylène par chauffage sous vide ; on fait une rectification sommaire de laquelle on isole la portion centrale passant de 145 à 170° sous 30 mm. ; cette portion est rectifiée à nouveau et fractionnée de la façon suivante :

Fraction I. $t < 110^\circ$ ($p = 14$ mm.). Peu importante.

Fraction II. $112^\circ < t < 130^\circ$ ($p = 14$ mm.). 2,5 g.

Fraction III. Presque uniquement $140^\circ < t < 143^\circ$ ($p = 19$ mm.). 4 g.

Un résidu résineux assez important, qui s'est formé au cours de la rectification demeure dans le ballon chauffé.

Les fractions huileuses II et III décolorent instantanément une solution chloroformique de brome. L'analyse de la fraction III donne : C 0/0 : 85,3 ; H 0/0 : 13,1. C'est très vraisemblablement 6 contenant de petites quantités de 4 et 5.

Nous n'avons pu faire d'autres essais sur les fractions II et III car, après avoir été laissées quelques heures à l'air libre, puis mises sous vide sulfurique, elles se sont décomposées en moins de 24 heures, en donnant des produits huileux noirâtres en suspension dans un liquide aussi fluide que l'eau.

La fraction de tête I laisse déposer à la longue une petite quantité (0,3 g. environ) de cristaux de P. F. 77°. Ce point de fusion nous a fait d'abord penser que nous étions en présence de cristaux

d'éthyl- β -campholide **2** (P. F. 78°) : mais le point de fusion de mélange avec cette dernière est de 57° environ. L'analyse donne cependant : C 0/0 : 73,6 ; H 0/0 : 10,6, chiffres correspondant sensiblement à **2**. Un essai de mesure de pouvoir rotatoire n'a fait apparaître aucune rotation de la lumière polarisée pour une concentration $c = 1,9$. D'autre part, le traitement de ce corps par la soude alcoolique, pour essayer d'obtenir un acide éthylhydroxycampholique (3), ne nous a donné aucun résultat et nous avons récupéré notre corps de départ. Il est possible que ce soit un isomère stérique de l'éthyl- β -campholide ; toutefois, l'inaction sur la lumière polarisée serait alors assez inattendue : peut-être le pouvoir rotatoire est-il seulement très faible et n'a-t-il pu être mis en évidence à la concentration peu élevée utilisée.

C. Action de l'iodure de méthylmagnésium sur l'ester-aldéhyde au sein du xylène.

Nous avons d'abord fait un dérivé magnésien en traitant 26 g. de magnésium par 125 g. d'iodure de méthyle en présence de 200 cm³ d'éther anhydre ; puis nous avons ajouté peu à peu 43 g. d'ester-aldéhyde en solution dans 200 cm³ de xylène ; après élimination de l'éther, nous avons chauffé à reflux pendant quatre heures au sein du xylène. Après la reprise habituelle, qui laisse une huile n'ayant aucune tendance à la cristallisation, une rectification sommaire fournit une fraction principale passant de 110 à 160° sous 15 mm. Une nouvelle rectification de cette partie se fait avec une élévation à peu près continue de la température ; toutefois, nous avons pu isoler deux fractions, de 3 à 4 g. chacune, passant dans un faible intervalle de température :

Fraction I. 124° < t < 127° sous 15 mm. L'analyse de cette fraction donne les chiffres suivants : C 0/0 : 82,5 ; H 0/0 : 12,1.

Fraction II. 135° < t < 140° sous 12 mm. Analyse : C 0/0 : 80,9 ; H 0/0 : 12,2.

Ces deux fractions additionnent instantanément le brome.

Ce fait et le résultat des analyses semblent montrer que les deux fractions isolées sont des mélanges de **4**, **5** et **6**, ce dernier n'étant cependant qu'en très faible proportion dans la fraction B.

Les divers essais de cristallisation tentés sur ces fractions sont restés infructueux.

III. Conclusions.

Ces nouveaux essais de condensation des dérivés organo-magnésiens avec l'ester méthylique de l'acide β -aldéhyde camphorique à différentes températures nous ont montré que :

1° Pour obtenir le rendement le plus satisfaisant en β -campholide β -monosubstituée, il faut opérer au sein de l'éther anhydre, en

(3) Cf. J. VÈNE, *Loc. cit.*, p. 232 et sq.

chauffant pendant une heure après fin d'addition de l'ester-aldéhyde ;

2° Si l'on opère en milieu toluénique ou xylénique, on n'obtient pratiquement plus de β -campholide monosubstituée, mais un mélange complexe de dialcool secondaire-tertiaire et de ses produits de déshydratation ayant un cycle lactonique ou présentant une ou deux doubles liaisons, la formation de ces derniers pouvant d'ailleurs s'effectuer surtout lors des rectification opérées sur le produit brut de la réaction.

(Faculté des Sciences de Rennes. Laboratoire de Chimie.)

N° 70. — Sur la quantité de zinc contenue dans l'eau de mer ; par M. Gabriel BERTRAND.

(27.12.1938)

La présence du zinc dans les plantes et dans les animaux marins implique celle du métal dans le milieu où ces êtres doivent puiser les éléments de construction et de fonctionnement de leurs organes. Mais combien y a-t-il de zinc dans ce milieu ?

On a beaucoup étudié déjà la composition chimique de l'eau de mer ; on a reconnu et souvent même dosé dans cette eau un assez grand nombre de métalloïdes et de métaux, mais on n'a pas encore réussi à déterminer la proportion de zinc qui s'y trouve. Le peu que l'on sache à cet égard est dû à Dieulafait qui, ayant examiné, en 1880, une eau-mère de marais salants de la Méditerranée, est parvenu à en séparer une très petite quantité d'un mélange de sulfures métalliques, dans lequel il a caractérisé, à l'aide du spectroscope, la présence du zinc. Tenant compte alors de la sensibilité de la réaction et calculant qu'un litre d'eau-mère à 38° B. représentait 200 à 250 litres d'eau de mer naturelle, Dieulafait a estimé qu'il y avait au moins 1,6 mg. à 2 mg. de zinc dans un mètre cube d'eau de la Méditerranée (1).

Même en faisant intervenir les causes de pertes signalées par ce savant au cours de la séparation du métal, il apparaît que la proportion de zinc ainsi estimée est bien minime lorsqu'on la compare à celle du corps de certains animaux marins et l'on peut se demander si la puissance de concentration du zinc par ceux-ci est vraiment aussi considérable : d'après les analyses que j'ai publiées avec Vladesco, il y a, en effet, dans les huîtres jusqu'à 1 g. 1/2 et dans les gryphées jusqu'à plus de 7 g. de zinc par kilog. de matière sèche (2).

Il m'a semblé, en conséquence, intéressant de reprendre l'étude de la question. Grâce à la méthode si sensible et si précise de séparation des moindres traces de zinc dans une solution minérale com-

(1) *Ann. Chim. Phys.* (5), 1879, 18, 349 et 1880, 21, 256 ; *C. R.*, 1880, 90, 1578 et 1883, 96, 70.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 341.

plexe par la chaux et l'ammoniaque (3), il était permis d'espérer une détermination du métal en opérant directement sur l'eau de mer. L'expérience a montré que cette détermination est possible et qu'en apportant une petite modification à la méthode elle devient même presque aussi facile que dans les cas des cendres végétales ou animales.

L'eau de mer est, comme on sait, très riche en sels divers : de 30 à 40 grammes environ par litre. Ces sels suffisent à empêcher la précipitation du zinc et des métaux lourds par l'hydrogène sulfuré, avec ou sans addition préalable d'acide chlorhydrique ou d'ammoniaque. Certains gênent encore, par leur quantité, l'application de la méthode au « zincate de calcium » : ce sont ceux de magnésium et les sulfates.

Il faut, pour réaliser la séparation quantitative du zinc par la méthode au zincate ajouter tout d'abord à l'eau de mer, en présence d'ammoniaque, assez de chaux pour déplacer la totalité de la magnésie. En outre d'un précipité volumineux, il se fait alors une quantité importante de sulfate de calcium (environ 4 grammes par litre). La plus grande partie de ce sel peu soluble se dépose, mais le reste sursature le liquide et continue à cristalliser au cours des opérations successives. Il en résulte que le précipité zincocalcique, obtenu par ébullition du liquide ammoniacal et dans lequel est rassemblé le métal à doser, peut être souillé de sulfate de calcium. Ce sulfate accompagne alors le zinc dans la solution chlorhydrique. Comme il est moins soluble dans l'eau chargée d'hydrogène sulfuré que dans l'eau seule, il peut s'en précipiter avec le sulfure de zinc et le dosage est faussé par défaut. On peut facilement s'apercevoir, il est vrai, de la présence du sulfate de calcium dans le sulfate de zinc, après la pesée, mais il faut alors recommencer la précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré, ce qui complique et retarde très sensiblement le dosage.

J'ai fait disparaître cet inconvénient (4) en ajoutant à l'échantillon d'eau de mer une quantité convenable de baryum spécialement purifié (5). Voici comment on procède à l'opération.

Un litre d'eau de la Manche ou de l'Océan, par exemple, est réduit au quart de son volume dans une capsule de porcelaine, après addition d'un centimètre cube d'acide chlorhydrique pur et concentré. On précipite ensuite l'acide sulfurique par une introduc-

(3) Gab. BERTRAND, *C. R.*, 1892, 115, 939 et 1028. — G. BERTRAND et M. JAVILLIER, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1900, 1, 63. — G. BERTRAND et M. MOKRAGNATZ, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 1539.

(4) Cet inconvénient nous avait déjà gênés, B. Benzon et moi, dans nos recherches sur la teneur en zinc des principaux aliments d'origine végétale, lorsque nous opérions sur certaines espèces de plantes riches en soufre de la famille des Crucifères ou des Liliacées *C. B.*, 1928, 187, 1098; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, 46, 108. Désormais il vaudra mieux généraliser à des cas semblables la modification décrite aujourd'hui.

(5) On purifie la solution de chlorure de baryum du zinc qu'elle renferme en l'additionnant d'un peu de lait de chaux et d'ammoniaque, faisant bouillir jusqu'à disparition complète du gaz alcalin, laissant refroidir et filtrant.

tiou progressive et en faible excès de solution de chlorure de baryum à 20 0/0. Il en faut environ 35 cm³. Sans filtrer, on ajoute une dizaine de gouttes de perhydrol, 40 cent. cub. d'ammoniaque pure, non carbonatée, et peu à peu du lait de chaux pure, tant qu'il y a déplacement de magnésie. Si l'on opère sur deux ou trois litres, on ne concentre pas plus qu'au quart et, cela va de soi, on double ou triple toutes les quantités de réactifs.

Avec l'eau de la Méditerranée, plus riche en sels, on réduit seulement au tiers du volume après addition de 2 cm³ d'acide chlorhydrique et l'on ajoute 50 cm³ d'ammoniaque au lieu de 40.

Après le traitement au chlorure de baryum et à la chaux, on sépare le liquide du précipité par centrifugation. On décante le premier dans un ballon ou une fiole conique. On redissout la partie basique du second dans la quantité minima d'acide chlorhydrique pur, en diluant à environ 250 ou 300 cm³, et on précipite à nouveau par l'ammoniaque et un peu de chaux. Après centrifugation le liquide décanté est joint au précédent. On effectue, pour plus de précision, un deuxième, voire un troisième traitement acido-alkalin du précipité. Enfin, l'ensemble des liquides réunis est traité, comme je l'ai décrit avec Javillier et avec Mokragnatz (6). Le zinc est pesé finalement à l'état de sulfate anhydre.

Les échantillons d'eau de mer, prélevés spécialement avec tous les soins voulus, à bonne distance des côtes, ont été expédiés aussitôt à mon laboratoire dans des bouteilles ou des touries de verre, préalablement bien nettoyées.

Le dosage du zinc a pu être réalisé dans l'eau recueillie à l'entrée de la mer du Nord par M. Le Gall, directeur de la station aquicole de Boulogne-sur-mer; dans l'eau de la Manche, grâce au directeur du Laboratoire de Roscoff, M. Ch. Pérez; dans l'eau de l'Atlantique, envoyée par le directeur de la Station biologique d'Arcachon; dans l'eau, enfin, de la Méditerranée, puisée au large de Monaco, à dix mètres de profondeur sur les indications du directeur de l'Institut Océanographique, M. Jules Richard.

Les résultats suivants ont été obtenus :

Origine de l'échantillon	Volume d'eau analysé	SO ₄ Zn pesé (en mg.)	Zinc correspondant (en mg.)	Zinc par m ³ (en g.)
Mer du Nord.....	2 litres	15,3	6,197	3,10
Manche.....	1 —	8,5	3,442	3,44
—	3 —	27,0	10,925	3,65
Océan Atlantique.....	2 —	15,2	6,156	3,08
Méditerranée.....	2 —	18,7	7,573	3,79

Il y a donc dans l'eau des mers qui baignent les côtes de France de 3 à 4 mg. de zinc par litre, Ces quantités dépassent beaucoup l'estimation de Dieulafait, mais sont, néanmoins, encore assez petites. Si on les rapporte aux poids de sels totaux dissous, poids qui ont été trouvés par Th. Schloesing de 32,4 g. dans l'Atlantique et de 38,8 g. dans la Méditerranée (7), on arrive à un chiffre très voisin de 1 pour 10.000. La proportion du zinc contenue dans l'eau

(6) *Loc. cit.*, en (3).

(7) *C. R.*, 1906, 142, 320.

de mer serait d'après cela à peu près proportionnelle à la concentration saline totale.

J'ai déterminé comparativement la teneur en zinc de l'eau de la mer Morte, dont un échantillon m'avait été rapporté par M. Georges Claude. La richesse saline de cette eau, variable suivant la saison sèche ou pluvieuse, est en tous cas considérable; elle atteignait dans l'échantillon analysé environ 236 g. par litre. Pour l'analyse, j'ai dû opérer seulement sur un quart de litre et diluer d'un volume d'eau; le liquide a été acidifié par l'acide chlorhydrique, précipité par le chlorure de baryum et traité, comme ci-dessus, par l'ammoniaque et la chaux. Voici les chiffres fournis par l'analyse :

	Volume d'eau analysé	SO ₄ Zn pesé	Zinc correspondant	Zinc par m ³
Mer Morte	250 cm ³	2,7 mg.	1,004 mg.	4,37 g.

Cette teneur en zinc est un peu plus élevée que celle de la Méditerranée, mais, comme d'autre part la mer Morte est 6 fois plus concentrée, cela correspond seulement à une partie de zinc pour environ 54.000 de sels totaux dissous. Cette différence est en faveur de l'hypothèse selon laquelle la mer Morte ne serait pas un résidu séparé depuis longtemps de la Méditerranée, mais un lac dû à l'apport et à l'évaporation plusieurs fois millénaire du Jourdain.

En se plaçant au point de vue biologique, il est intéressant de trouver dans les analyses rapportées plus haut une juste mesure de la puissance des animaux marins à capter sélectivement les traces de zinc contenues dans les milieux où ils vivent.

N° 71. — Sur des périodicités d'emprunt, dérivées de la précipitation spontanée périodiquement du chromate d'argent par eubstitution localisée; par M^{lle} Suzanne VEIL.

(5.4.1939.)

Distribution périodique accidentelle du bromure d'argent et du chromate de plomb précipités dans la gélatine, à la faveur d'une coprecipitation avec le chromate d'argent, dans les sillons des anneaux de Liesegang abandonnés par ce dernier sel.

L'attaque, par certains réactifs du chromate d'argent préalablement réparti en anneaux de Liesegang dans la gélatine, peut conduire, pour un produit de réaction insoluble, à une distribution périodique accidentelle. La nouvelle phase solide vient emprunter exactement l'ancienne résidence de la première. Ce mécanisme de « substitution localisée » justifie le phénomène de catalyse de forme, ou morphocatalyse, signalé par Liesegang (*Koll. Z.*, 1937, **81**, 1) à propos des halogénures d'argent.

A partir d'une distribution classique de Liesegang dans la gélatine, on obtient des périodicités d'emprunt par des substitutions d'autres ions, dans le chromate d'argent précipité, soit à l'ion

chromate, soit à l'ion argent : substitutions réalisables à la faveur de co-précipitations appropriées. Deux périodicités d'emprunt, concernant respectivement le bromure d'argent et le chromate de plomb, seront ici envisagées.

Périodicité d'emprunt du bromure d'argent.

Sur de la gélatine imprégnée de nitrate d'argent, l'apposition d'une goutte d'un mélange convenable de bromure et de bichromate de potassium, provoque une co-précipitation de bromure et de chromate d'argent.

Le bichromate de potassium diffuse plus rapidement que le bromure et au début, la figure de précipitation présente deux zones successives, à savoir une zone blanchâtre et uniformément opaque de bromure d'argent, contigüe à la goutte, et une couronne externe discontinue, constituée d'anneaux rougeâtres de chromate d'argent. Au cours du temps, après accroissement suffisant de son rayon, la zone interne elle-même laisse apercevoir, à sa périphérie, une stratification de couleur blanche, gagnant constamment en étendue.

Le bromure de potassium, en effet, parvenu au niveau des anneaux de chromate d'argent déjà formés, les submerge et les enrobe de bromure d'argent tout en respectant leur situation relative. L'action, sur une strate donnée, devient de plus en plus profonde, puis totale ; elle aboutit à une stratification accidentelle de bromure d'argent, dans les anneaux tracés initialement par le chromate d'argent. La seconde distribution rythmique ne fait donc que trahir le souvenir de la première. L'une et l'autre distributions, on le vérifie, se font exactement suite, à la couleur près.

Périodicité d'emprunt du chromate de plomb.

Des phénomènes de substitution localisée, entièrement analogues aux précédents, sont consécutifs à la co-précipitation des chromates de plomb et d'argent et conduisent, pour le chromate de plomb, à une distribution périodique d'emprunt. Une goutte d'un mélange convenable de nitrate de plomb et de nitrate d'argent est déposée sur de la gélatine imprégnée de chromate de potassium.

La diffusion du nitrate d'argent, qui devance celle du nitrate de plomb, détermine d'abord, à proximité de la goutte, l'apparition d'anneaux de chromate d'argent. Après une durée plus ou moins longue, ces anneaux, rejoints par le nitrate de plomb en diffusion, subissent son attaque, trahie par le virage de la phase solide du rouge au jaune. Le mécanisme est le même que celui observé à propos de la co-précipitation du bromure et du chromate d'argent. La substitution localisée du sel de plomb au sel d'argent est susceptible de se poursuivre au-delà de la dessiccation apparente du gel.

D'une manière générale, à partir d'une distribution périodique spontanée telle que celle du chromate d'argent, des processus de substitution localisée semblent devoir fournir des périodicités

d'emprunt: cela dans la mesure où les insolubles formés sont suffisamment compacts pour demeurer rebelles à toute migration ultérieure, retenus par leur inertie dans les strates mêmes où ils ont pris naissance.

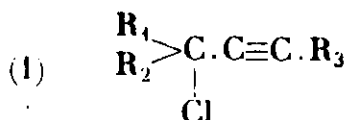
(Laboratoire de Chimie Minérale, Sorbonne.)

**N° 72. — Synthèse du tétraphényl-2.6.10-12-bis-diphényl-9.11-naphtacène et de son photooxyde ;
par Denis DUVEEN et Antoine WILLEMART.**

(10.1.1939.)

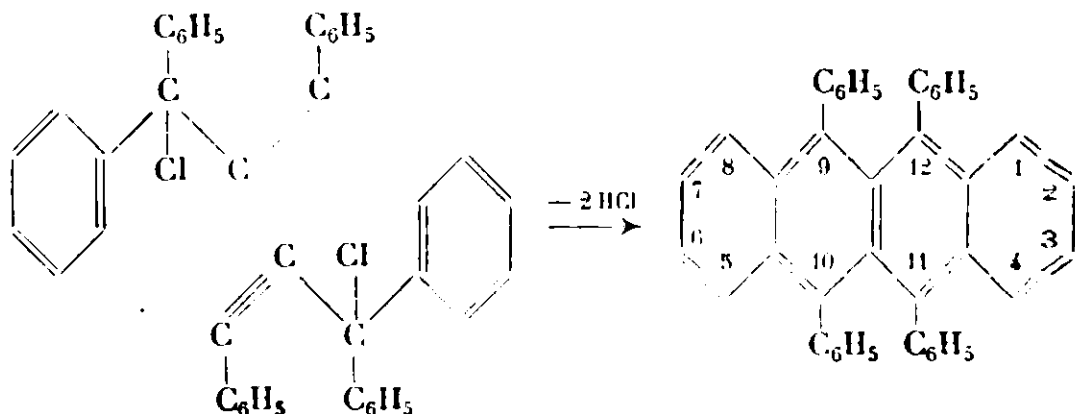
Par décomposition thermique de l'éther chlorhydrique du bis-diphényl-phényléthynyl-carbinol, on a obtenu un hydrocarbure coloré en rouge $C_{60}H_{44}$ qui ne serait autre que le tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphényl-9.11-naphtacène. Ce nouvel hydrocarbure naphtacénique, comme tous ceux analogues étudiés précédemment, se combine par voie photochimique à l'oxygène pour donner naissance à un photooxyde incolore $C_{60}H_{44}O_2$ lequel par thermolyse dégage 70 0/0 de son oxygène à l'état moléculaire.

On sait que l'on peut obtenir un enchainement naphtacénique par décomposition thermique d'un éther chlorhydrique du type :

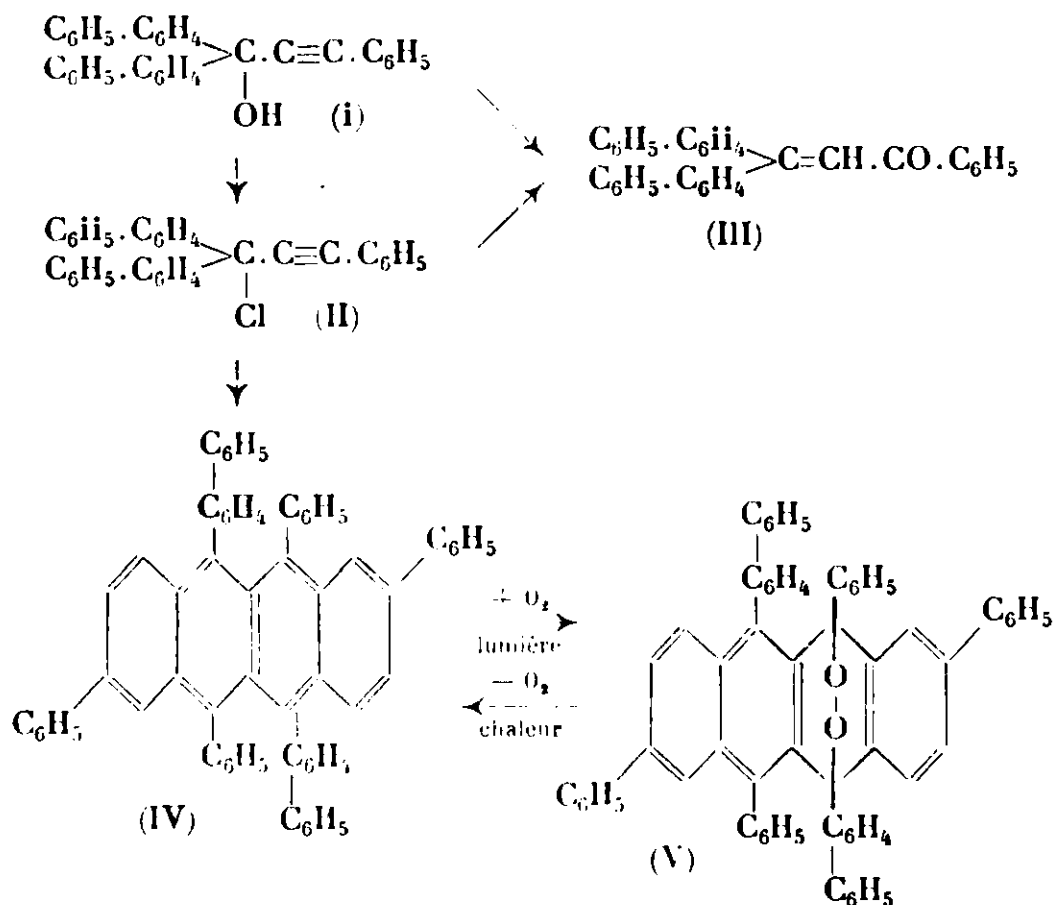


La seule condition pour qu'une telle transformation réussisse est que R_1 , R_2 et R_3 soient trois radicaux phényles substitués ou non : dans ce cas, sous l'influence de la chaleur, par perte d'acide chlorhydrique et dimérisation, on obtient un composé naphtacénique généralement fortement coloré.

Par exemple, sans entrer dans le mécanisme d'une réaction aussi imprévue, on peut représenter la formation du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène à partir de l'éther chlorhydrique du diphenyl-phényl-éthynyl-carbinol de la façon suivante :



Nous avons appliqué cette méthode à l'éther chlorhydrique (II) du bis-diphényl-phényléthyryl-carbinol (I), ce qui a fourni un hydrocarbure coloré $C_{66}H_{44}$ (IV) qui d'après, son mode de formation, serait le tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphényl-9.11-naphtacène.



Le bis-diphényl-phényléthyryl-carbinol $C_{33}H_{24}O_1$ (I) a été obtenu par l'action du para-biphényl-lithium sur le phényl-propiolate de méthyle. Par traitement avec le trichlorure de phosphore, il se transforme en éther chlorhydrique correspondant $C_{33}H_{23}Cl$ (II). Nous n'avons pas manqué de vérifier que l'on pouvait obtenir la même cétone éthylénique, le bis-diphényl-benzoyl-éthylène $C_{33}H_{24}O_1$ (III) soit par simple isomérisation du carbinol primitif, soit par chauffage d'une solution alcoolique de son éther chlorhydrique. Cette transformation semble très générale, puisqu'elle a été observée pour de nombreux carbinols acétyléniques d'abord par Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et C. Mackall (2), puis par l'un de nous (3) et par d'autres (4).

Le chauffage à sec vers 160° de l'éther chlorhydrique II fournit un hydrocarbure coloré $C_{66}H_{44}$ (IV) qui présente d'ailleurs tous les caractères des hydrocarbures naphtacéniques et qui par conséquent ne serait autre que le tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphenyl-9.11-naphtacène. En effet :

a) Il se présente sous forme de prismes allongés fortement colorés en rouge ayant un double point de fusion élevé (vers 320° pre-

mière fusion suivie d'une solidification — vers 380° deuxième fusion).

b) Il est très peu soluble dans les solvants organiques habituels : éther, chloroforme, benzène, alcool, acétone, etc.. (de l'ordre de 0,2 g. par litre d'éther et de 0,6 g. par litre de benzène. Les solutions sont fortement colorées en rouge orangé et fluorescentes. Le spectre d'absorption déterminé dans la région visible pour des solutions benzéniques se compose de 3 bandes d'absorption situées vers 5450 Å, 5100 Å et 4800 Å.

On ne constate qu'un simple déplacement constant de 150 Å vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux bandes d'absorption du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène (ancien rubrène) (5300 Å, 4950 Å, 4650 Å).

c) Il est thermochrome à l'état solide : la couleur s'approfondissant en rouge grenat vers 350° et s'éclaircissant en jaune orangé à la température de l'air liquide, pour revenir à sa couleur primitive à la température ordinaire.

d) Il se photooxyde dans les conditions habituelles c'est-à-dire qu'en solution, sous l'influence des radiations lumineuses, il est capable de se combiner à l'oxygène molécule à molécule pour donner naissance à un composé cristallisé incolore $C_{66}H_{44}O_2$ (V).

c) Le photooxyde incolore obtenu peut se dissocier thermiquement en dégageant de l'oxygène moléculaire et en régénérant l'hydrocarbure primitif. Le rendement en oxygène dégagé a été trouvé de l'ordre de 70 0/0. Bien qu'il soit légèrement inférieur au rendement de 80 0/0 trouvé dans le cas du photooxyde du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène, ce rendement est suffisamment élevé pour confirmer le garnissage des 4 positions 9.10.11.12 par des radicaux aromatiques, car il semble bien démontré que la présence de substituants aromatiques dans les positions méso aussi bien du naphtacène que de l'anthracène (5) est favorable à un rendement élevé en oxygène dégagé. L'abaissement de rendement par rapport à celui obtenu avec le photooxyde du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène est conforme avec ce qui a déjà été constaté pour divers photooxydes de dérivés naphtacéniques substitués dissymétriquement.

TABLEAU I.

Photooxydes de	Rendement en oxygène dégagé
Naphtacène.....	0
Diphényl-9.11-naphtacène.....	0
Diphényl-9.10-naphtacène.....	0
Triphényl-9.10.11-naphtacène.....	15
Tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène.....	80
Bis(<i>p</i> -tolyl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.....	70
Tétraphényl-9.10.11.12-diméthyl-2.6-naphtacène.....	66
<i>p</i> -tolyl-9-triphényl-10.11.12-méthyl-2-naphtacène.....	64
Bis- <i>p</i> -tolyl-9.11-diphényl-10.12-diméthyl-2.6-naphtacène.....	74
Bis(3-naphtyl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.....	80
Bis(<i>p</i> -bromophényl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.....	69
Bis(<i>p</i> -carboxyphényl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.....	59
Bis(<i>p</i> -methoxyphényl)-9.11-diphényl-10.12-naphtacène.....	52
Bis(<i>p</i> -bromophényl)-9.11-diphényl-10.12-dibromo-2.6-naphtacène...	50
Tétra(<i>p</i> -bromophényl)-9.10.11.12-dibromo-2.6-naphtacène.....	78

Cette étude ayant abouti à l'obtention d'un nouvel hydrocarbure naphtacénique et de son photooxyde appelle quelques remarques.

Tout d'abord, le carbinol initial bis-diphényl-phényléthy-nyl-carbinol (I) n'a pu être préparé que grâce aux dérivés organo-lithiens, en l'espèce au para-biphényl-lithium.

Le parabromo-bi-phényl-magnésium (*) ne se fait pas aisément ou même pas du tout, au contraire, le para-bi-phényl-lithium se fait assez facilement avec un rendement de l'ordre de 70 0/0 et réagit normalement avec le phényl-propionate de méthyle pour donner le carbinol désiré.

Ensuite le composé naphtacénique, tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphényl-9.11-naphtacène, est, malgré les difficultés inhérentes à la méthode employée, relativement aisément obtenu. Bien plus, on ne peut envisager, dans l'état actuel de nos connaissances, d'autres méthodes pour l'obtenir à partir de composés facilement accessibles. Ainsi dans bien des cas, le meilleur moyen d'obtenir un composé naphtacénique diversement substitué paraît être « la méthode Dufraisse », c'est-à-dire la décomposition thermique d'un

composé du type
$$\begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \\ C-C\equiv C-R_3 \\ | \\ R_2 \\ \diagdown \\ Cl \end{array}$$
 quand elle peut se réaliser.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Para-bromo-biphényle.

La para-bromo-biphényle a été préparée par diaxotation de la para-bromo-aniline et condensation avec le benzène suivant l'excellente méthode de Gomberg et Bachman (6).

Bis-diphényl-phényl-éthynyl-carbinol.

Formule I : $C_{33}H_{24}O$.

La parabiphényl-lithium a été préparée suivant les indications de Gilman (7) à partir de 6 g. de para-bromo-biphényl, 0,4 g. de lithium en suspension dans 30 cm³ d'éther anhydre. Quand le composé lithien (violet foncé) est formé, on ajoute par petites portions 2 g. de phénylpropionate de méthyle dissous dans le minimum d'éther anhydre ; il y a réaction et décoloration. Après 1 heure de contact, on hydrolyse avec la glace et on extrait à l'éther. La solution étherée, lavée, séchée est amenée à sec et le résidu dissous dans le minimum de sulfure de carbone. Après addition de ligroïne (80-100°), on laisse évaporer lentement le sulfure de carbone, et on recueille les cristaux incolores qui se déposent. Par cristallisations dans l'alcool éthylique, le bis-diphényl-phényléthy-nyl-carbinol obtenu fond à 143° (bloc Maquenne).

$C_{33}H_{24}O$ Calculé H 3,50 C 90,85 Trouvé H 6,00 C 90,82

(*) SCHLENK (*Lieb. Ann.*, 1909, 368, 295) a pu obtenir le magnésien du para-iodo-biphényle. Nous n'avons pas réussi à appliquer sa méthode au para-bromo-biphényle ce qui confirme une remarque de GILMAN (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1255. Voir pourtant avec Magnésium activé Gilman *Rec. Trav. Chim.* 54, 584 (1935).

*Tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphényl-9.11-naphtacène.*Formule IV : $C_{86}H_{44}$.

Sur 3 g. de bis-diphényl-phényléthynyl-carbinol dissous dans 15 cm³ d'éther anhydre, on fait tomber une solution de 0,3 g. de trichlorure de phosphore dans 5 cm³ d'éther anhydre. Après une heure de contact, on lave rapidement la solution étherée avec une solution de carbonate acide de sodium, puis avec l'eau, on sèche et on évapore à sec sous vide sans chauffer. Le résidu est alors plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150° : la masse se décompose, rougit pendant qu'il se dégage l'acide chlorhydrique. On maintient le chauffage pendant 30 à 45 minutes, après quoi on laisse refroidir et l'on reprend par l'éther : des cristaux rouges se forment, soit 1,6 g. (rendement 60 0/0). La purification d'un tel composé est toujours très laborieuse. Nous l'avons réalisé de la façon suivante : on épuise à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, puis par l'éther à froid jusqu'à obtention de cristaux rouges homogènes ; ces cristaux sont alors dissous dans l'éther et la solution étherée est concentrée à petit volume ; par refroidissement il se dépose des prismes allongés fortement coloré en rouge fondant d'abord vers 320° pour se resolidifier et refondre à nouveau vers 380°. Bien que ce double point de fusion soit généralement le signe de la présence de solvant de cristallisation, nous n'avons pas pu le déceler ni par la perte de poids, ni par l'analyse.

$C_{86}H_{44}$ Calculé H 5,26 C 94,74 Trouvé H 5,67 C 94,45

*Photooxyde du tétraphényl-2.6.10.12-**bis-diphényl-9.11-naphtacène.* Formule V : $C_{86}H_{44}O_2$.

On dissous 0,6 g. d'hydrocarbure naphtacénique précédent dans 1000 cm³ de benzène et on expose la solution à la lumière solaire jusqu'à complète décoloration. On concentre sous vide en chauffant très légèrement jusqu'à obtenir un volume de 25 à 30 cm³, on additionne 30 cm³ d'éther et on abandonne le tout à la glacière. On recueille de la sorte 0,4 g. de cristaux incolores que l'on peut à nouveau purifier par dissolution dans le benzène etc...

$C_{86}H_{44}O_2$ Calculé H 5,06 C 91,25 Trouvé H 5,35 C 90,67

On a chauffé sous vide 0,2935 g. de ce photooxyde : vers 220° on constate que la matière rougit pendant qu'un gaz se dégage. Ce gaz recueilli, soit 5,1 cm³ à 0° et 760 mm., est entièrement absorbé par une solution d'hydrosulfite de sodium ; il représenterait donc 70 0/0 environ de la quantité d'oxygène calculée sur $C_{86}H_{44}O_2$. Le résidu solide coloré en rouge cristallise facilement sous l'action de quelques gouttes d'éther et a été identifié avec l'hydrocarbure primitif par le point de fusion du mélange.

Bis-diphényl-benzoyl-éthylène. Formule III : C₃₃H₂₄O.

Obtention à partir du carbinol I : On chauffe au reflux une solution alcoolique sulfurique de carbinol (alcool éthylique 20 cm³, acide sulfurique 1 cm³, carbinol 0,5 g.).

La solution jaunit et laisse déposer des cristaux. Après 1/2 heure de chauffage et refroidissement, on filtre les cristaux jaunes obtenus (soit 0,5 g.) que l'on peut purifier soit par cristallisation dans l'alcool, soit mieux par cristallisation dans l'acide acétique. Par cette dernière méthode, on obtient des aiguilles prismatiques jaunes de point de fusion 162-163°.

C₃₃H₂₄O Calculé H 5,50 C 90,85 Trouvé H 5,51 C 90,81

Obtention à partir de l'éther chlorhydrique II : On prépare l'éther chlorhydrique comme pour l'obtention du dérivé naphtacénique C₆₆H₄₄, mais au lieu de le décomposer à sec par la chaleur, on ajoute une certaine quantité d'alcool éthylique et on chauffe au reflux. Il se précipite alors des cristaux jaunes de point de fusion 162-163° (identiques aux précédents comme l'épreuve du point de fusion du mélange l'a indiqué).

Spectre d'absorption du tétraphényl-2.6.10.12-bis-diphényl-9.11-naphtacène.

Le spectre d'absorption a été déterminé avec le spectrophotomètre d'Yvon. L'appareil était gradué de telle sorte que si l'on désigne par :

c : La concentration en grammes par litre (ici 1 g. dans 1 litre de benzène).

h : L'épaisseur de la lame liquide considérée (ici 0,1 cm³).

*θ*⁰ : L'angle d'égalité d'éclairement correspond au solvant pur.

θ : L'angle d'égalité d'éclairement correspond à la solution colorée.

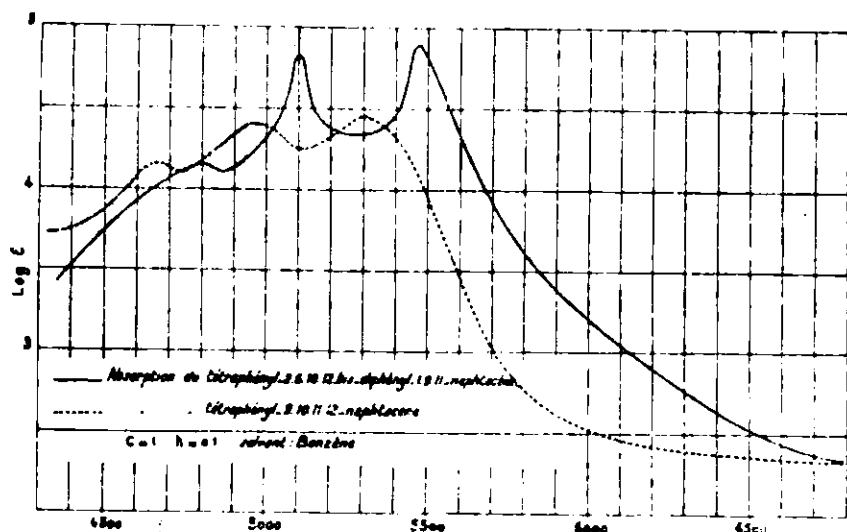
M : Le poids moléculaire (corps absorbant [ici 836]).

Le coefficient moléculaire d'absorption pour une longueur d'onde donné est fourni par la relation :

$$\epsilon = 4,6 \times M \frac{\log \sin \theta_0 - \log \sin \theta}{h \times c}$$

Voici les résultats des mesures :

λ	θ	θ_0	ϵ	$\log \epsilon$	λ	θ	θ_0	ϵ	$\log \epsilon$
4300	30°30	33°	4177	3,07	5450	5°	"	69070	4,83
4500	23°	"	5546	3,74	5500	5°20	"	68000	4,83
4600	20°30	"	7375	3,86	5600	8°30	"	21780	4,33
4700	15°30	"	11900	4,07	5700	16°30	"	10870	4,03
4750	13°55	"	13900	4,13	5800	21°45	"	1410	3,64
4800	13°	"	14770	4,16	5900	30°15	"	1299	3,11
4850	13°30	"	14160	4,15	6000	30°20	"	1268	3,10
4900	13°20	"	14350	4,15	6100	30°30	"	1176	3,07
5000	8°45	"	21250	4,32	6200	30°30	"	1176	3,07
5050	7°	"	25010	4,39	6300	32°	"	457,6	2,66
5100	5°20	"	69000	4,83	6400	32°10	"	380,7	2,58
5150	6°	"	27570	4,44	6500	32°20	"	303,8	2,48
5200	7°10	"	24560	4,39	6600	32°10	"	380,7	2,58
5300	8°30	"	21780	4,33	6700	32°30	"	226,5	2,35
5400	6°30	"	26230	4,41					



BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. DUFRAISSE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1857.
- (2) Ch. MOUREU, Ch. DUFRAISSE et C. MACKALL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 934.
- (3) A. WILLEMART, *C. R.*, 1929, 188, 1172.
- (4) K. MEYER et K. SCHUSTER, *Ber.*, 1922, 55, 819. — M. BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1928, 43, 337. — Ch. DUFRAISSE et H. ROCHER, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2235.
- (5) A. WILLEMART, *C. R.*, 1938, 207, 536, et travaux antérieurs.
- (6) *Organic Syntheses*, vol. 8, 42.
- (7) GILMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 1252.

(Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.)

N° 73. — Hydroxyalcoylhydrazines :

par M^{lle} G. BENOIT.

(7.1.1939.)

L'hydrazine et les alcoylhydrazines sont susceptibles de donner avec les oxydes d'éthylènes des oxyhydrazines dont les propriétés sont semblables à celles des amino-alcools.

Toutefois, la réaction des alcoylhydrazines sur les dérivés halogénés donne lieu à la formation d'ammoniums quaternaires.

Tandis que les aminoalcools ont été étudiés d'une manière systématique et approfondie, on ne connaît jusqu'ici qu'un très petit nombre d'oxyalcoylhydrazines provenant de l'hydrazine simple (I) et pas une seule provenant d'alcoylhydrazines symétriques ou dissymétriques. Sur le conseil de M. Fourneau, nous avons préparé un certain nombre de ces produits afin de pouvoir comparer leurs

propriétés physiques, chimiques et biologiques à celles des aminoalcools correspondants. Nous donnerons ici quelques indications sur les principaux d'entre eux.

Par la préparation des oxalcoylhydrazines de la série grasse et de quelques oxalcoylhydrazines de la série aromatique, nous avons utilisé la méthode décrite par Gabriel (1) et qui consiste à traiter les hydrazines par les oxydes d'éthylène. Pour le dérivé aromatique correspondant à l'éphédrine, nous avons fait agir la diméthylhydrazine sur la bromopropiophénone et nous avons réduit la cétone obtenue. Notre méthode était donc calquée sur celle qui conduit à l'éphédrine (2). Nous pensions obtenir l'oxalcoylhydrazine correspondante, mais comme on le verra plus loin, la réaction ne nous a pas conduit au produit cherché.

Contrairement à ce qu'on pouvait attendre des propriétés caustiques des dérivés de l'hydrazine, les bases obtenues sont plutôt des bases faibles.

Les essais de dosage faits avec le tournesol comme indicateur ne nous ont pas donné de résultats précis. Le virage n'est pas net et la teinte neutre persiste pendant l'addition de quantités notables d'acide N. Nous avons donc étudié les courbes de titration de l'hydrazine, des hydrazines substituées et des hydroxalcoylhydrazines (3), en mesurant le p_H par la méthode électrométrique avec une électrode à hydrogène. Toutes les courbes obtenues ont la même forme.

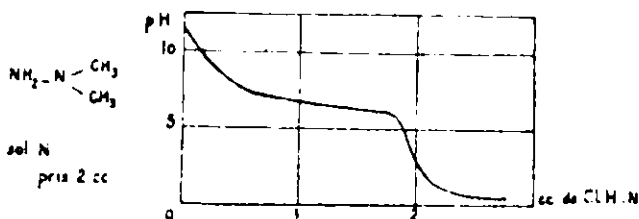


Fig. 1.

Cette courbe indique qu'aux environs de $p_H = 7$, point de virage du tournesol, le p_H varie très peu par rapport au nombre de centimètres cubes d'acide chlorhydrique ajoutés, alors que le virage avec un autre indicateur se fait brusquement et que le p_H passe de 6 à 1 quand 2 cm³ de CIII sont versés.

Le monochlorhydrate est donc franchement acide et la seconde fonction aminée ne se laisse pas titrer.

Nous avons donc choisi pour l'aire les dosages un indicateur ayant son point de virage pour un p_H compris entre 5 et 2 et nous avons employé le bleu de bromophénol ($p_H = 3$ à $p_H = 4,6$) ; le méthylorange peut aussi être utilisé.

N-*b*-oxyéthylhydrazine. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{NH}_2$.

Préparée par Gabriel (1) par l'action de 2 mol. d'hydrazine sur une mol. d'oxyde d'éthylène, ou avec de meilleurs rendements par Plissov (4) par 4 mol. d'hydrazine et une mol. d'oxyde d'éthylène.

L'hydrazine est employée sous forme d'hydrazine hydratée en solution aqueuse à 50 0/0. $E_{b_{32}}$: 155-160° 25 g. d'oxyde d'éthylène donnent 25 g. d'oxyéthylhydrazine.

Dosage : P. M., 76. Subst., 0,504 g. Indicateur Bleu de bromophénol $ClHn$, cale., 6,6 cm^3 ; tr., 6,6 cm^3 .

Réfraction moléculaire (Note). $n_D^{23} = 1,4885$, $d_4^{23} = 1,123$, M. 76, R. M. 19,515, cale., 19,628.

N-b-oxyéthyl-N'-diméthylhydrazine. $CH_2OH-CH_2-NH-N(CH_3)_2$.

2 molécules de diméthylhydrazine dissymétrique (7) contenant 10 0/0 d'eau sont mises en présence d'une mol. d'oxyde d'éthylène. Les premières préparations ont été faites en tube scellé, mais la réaction dégageant beaucoup de chaleur peut amener l'explosion du tube. Nous avons trouvé préférable de faire le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant à glace. Le produit de la réaction est distillé, fractionné. La base cherchée bout à 80° sous 32 mm.; elle est miscible à l'eau en toutes proportions.

22 g. d'oxyde d'éthylène donnent 27 g. d'oxyéthyl diméthylhydrazine.

Dosage : P. M., 104. Subst., 0,278 g. (Bleu de bromophénol) $ClHn$, calc., 2,67 cm^3 ; tr.: 2,6 cm^3 .

$n_D^{20} = 1,419$, $d_4^{20} = 0,908$, M. 104, P. M. 28,924, cale., 29,44.

Le picrate fond à 96°. L'iodure de méthyle en excès se fixe en milieu alcool méthylique ou éthylique en donnant un diiodure d'ammonium quaternaire de formule :



N-β-oxyéthyl-N'-diéthylhydrazine. $CH_2OH-CH_2-NH-N(C_2H_5)_2$.

2 molécules de diéthylhydrazine dissymétrique préparée comme la diméthylhydrazine, et renfermant 8 à 10 0/0 d'eau sont chauffées avec une molécule d'oxyde d'éthylène, en tube scellé, pendant trois heures à 100°. Par distillation, on obtient une base bouillant de 110 à 120° sous 35 mm.

29 g. d'oxyde d'éthylène donnent 15 g. d'oxyéthyl diéthylhydrazine.

Dosage : P. M., 132. Subst., 0,282 g. (Bleu de bromophénol) $ClHn$, cale., 2,12, tr.: 2,1.

$n_D^{20} = 1,427$, $d_4^{20} = 0,888$, M. 132, R. M. 38,165, cale., 38,67.

NOTE. — La réfraction moléculaire de l'hydrazine étant 8,867 (5) (6), nous avons calculé les réfractions moléculaires de nos hydroxyalcoylhydrazines en prenant pour le radical $-NH-NH$, la valeur 7,767. Pour les dérivés de la diméthylhydrazine (R. M. = 18,68) (6), nous avons attribué au radical $-NH-N(CH_3)_2$ la valeur 17,58, c'est-à-dire pour $-NH-N=$ 6,14; c'est cette valeur qui nous a permis de calculer la réfraction moléculaire des dérivés de la diéthylhydrazine.

N-β-méthyl-β-oxybutylhydrazine. $(C_2H_5)(CH_3)COH-CH_2-NH-NH_2$.

L'oxyde d'éthylène $\begin{array}{c} C_2H_5 \\ CH_3 \end{array} \diagup C \diagdown CH_2$ est obtenu en traitant par

la soude la chlorhydrique correspondante. Eb₇₅₅ : 80-82°.

En chauffant à 100° une molécule de cet oxyde d'éthylène avec 4 molécules d'hydrazine pendant une heure et en distillant dans le vide le produit de la réaction, on obtient une base bouillant à 140-142° sous 50 mm., miscible à l'eau en toutes proportions.

17,6 g. d'oxyde d'éthylène ont fourni 16 g. de base.

Dosage : P. M., 118. Subst., 0,490 g. (Bleu de bromophénol) ClH *n* cale., 4,15 cm³; tr. : 4,1 cm³.

$n_D^{21} = 1,471$, $d_4^{21} = 0,993$, M. 118, R. M. 33,215, calc., 33,482.

N-β-méthyl-β-oxybutyl-*N'*-diméthylhydrazine.

$(C_2H_5)(CH_3)COH-CH_2-NH-N(CH_3)_2$.

Est obtenue comme la précédente en chauffant l'oxyde d'éthylène avec la diméthylhydrazine. Elle bout à 75° sous 24 mm. Elle est très soluble dans l'eau. 45 g. d'oxyde donnent 15 g. de base.

Dosage : P. M. 146. Subst., 0,520 g. (Bleu de bromophénol) ClH *n*, calc., 3,5 cm³; tr. : 3,5 cm³.

$n_D^{21.5} = 1,44$, $d_4^{21.5} = 0,899$, M. 146, R. M. 42,81, calc. 43,27.

N-β-méthyl-β-oxybutyl-*N'*-diéthylhydrazine.

$(C_2H_5)(CH_3)COH-CH_2-NH-N(C_2H_5)_2$.

Cette base a été préparée comme les précédentes. Eb₂₆ : 105°.

38 g. d'oxyde fournissent 20 g. de base.

Dosage : P. M. 174. Subst., 0,342 g.; ClH *n*, calc., 1,96 cm³, tr. : 2 cm³ (bleu de bromophénol).

$n_D^{21} = 1,439$ $d_4^{21} = 0,870$, M. 174, R. M. 52,606, calc., 52,52.

N-β-phényl-β-oxyéthylhydrazine. $C_6H_5-CHOH-CH_2-NH-NH_2$.

L'oxyde d'éthylène correspondant $C_6H_5-CH-CH_2$ a été préparé

par action de l'acide perbenzoïque en solution chloroformique sur le styrolène (8).

Eb₃₀ : 90-94°.

Cet oxyde d'éthylène, chauffé pendant 5 heures à 140° avec l'hydrazine en excès (4 mol.) (Note), nous a fourni une base bouillant à 165° sous 4 mm.

NOTE. — La solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine commerciale est à 50 0/0. Pour la préparation des premiers termes, oxyéthylhydrazine, méthoxybutylhydrazine, nous l'avons employée sous cette forme,

30 g. d'oxyde d'éthylène donne 11 g. de cette base.

Dosage: P. M. 152. Subst., 0,615 g.; ClH n , calc., 4,04 cm³, tr.: 3,9 cm³ (bleu de bromophénol).

$n_D^{21} = 1,55$, $d_4^{21} = 1,105$, M. 152, R. M. 43,821, calc., 43,735.

Une seconde fraction distillant à 215° sous 4 mm. et correspondant à l'hydrazine tétrasubstituée a pu être isolée:



P. M. 512. Subst., 0,389 g.; ClH n , calc., 0,76 cm³, tr.: 0,7 cm³.

N-β-phényl-β-oxyéthyl-N'-diméthylhydrazine.



Une molécule d'oxyde de styrolène est chauffée avec 2 mol. de diméthylhydrazine en tube scellé à 120° pendant 5 heures. Après refroidissement, le produit est traité par ClH dilué pour séparer les produits neutres qu'on extrait à l'éther. Sécher sur du sulfate de soude. Chasser l'éther. Distiller. Eb₅: 105° 30 g. d'oxyde de styrolène nous ont donné 10 g. de base.

Dosage: P. M. 180. Subst., 0,365 gr.; ClH n , calc., 2,02 cm³, tr.: 2 cm³ (Bleu de bromophénol).

$n_D^{20} = 1,525$, $d_4^{20} = 1,02$, M. 180, R. M. 54,08, calc., 53,55.

Monochlorhydrate F. 148° Cl calc. 16,4, tr.: 17.

N-β-phényl-β-oxyéthyl-N'-diéthylhydrazine.



Préparée comme la précédente, elle bout à 120° sous 5 mm. et à 100° sous 1,6 mm. 30 g. d'oxyde de styrolène ont fourni 19 g. de base.

Dosage: P. M. 208. Subst., 0,420 g.; ClH n , calc., 2,05 cm³, tr.: 2,05 cm³.

$n_D^{21} = 1,510$, $d_4^{21} = 0,989$, M. 208, R. M. 62,90, calc., 62,784.

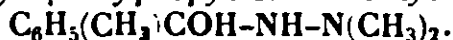
N-β-phényl-β-oxypropylhydrazine. (C₆H₅)(CH₃)COH-CH₂-NH-NH₂.

L'*α*-méthylstyrolène a été préparé par déshydratation du phényl-diméthylcarbinol suivant la méthode de Fourneau et Puyal (10).

L'oxyde est obtenu par action de l'acide perbenzoïque sur le carbure éthylénique. Eb₃₀: 88-92°. Cet oxyde, chauffé en tube scellé pendant 5 heures à 140° avec un excès d'hydrazine, nous a conduits à une base bouillant à 185-190° sous 2,5 mm.

mais pour la faire réagir avec des oxydes d'éthylène de la série aromatique nous l'avons concentrée en la distillant avec du xylène (9).

Le xylène passe d'abord de 95 à 105° en entraînant de l'eau ou une solution très diluée d'hydrazine (10 à 13 0/0). La solution concentrée qui reste dans le ballon est alors distillée. Eb₇₆₀: 115-120°. Elle est titrée par ClH n avec le bleu de bromophénol comme indicateur. La solution obtenue est à 90 0/0.

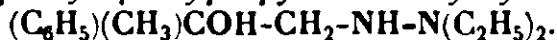
N-β-phényl-β-oxypropyl-N'-diméthylhydrazine.

Obtenue comme la précédente à partir de l'oxyde d' α -méthylstyrolène et de la diméthylhydrazine. Eb_{3,7} : 100-105°.

14 g. d'oxyde nous ont donné 6 g. de base.

Dosage : P. M. 194. Subst., 0,2785 g. ; ClH n, calc., 1,43 cm³, tr. : 1,5 cm³.

Chlorhydrate F. 159°.

N-β-phényl-β-oxypropyl-N'-diéthylhydrazine.

20 g. d'oxyde d' α -méthylstyrolène, chauffés avec la diéthylhydrazine pendant 5 heures à 140°, conduisent à 13 g. de base. Eb₃ : 153-156°.

Dosage : P. M. 222. Subst., 0,297 g. ; ClH n, calc., 1,33 cm³, tr. 1,35 cm³.

$n_D^{21} = 1,503$, $d_4^{21} = 0,975$, M. 222. R. M. 67,31, calc., 67,402.

N-α-phényl-β-oxypropylhydrazine.

L'oxyde de *b*-méthylstyrolène est obtenu par l'action de l'acide perbenzoïque sur le propénylbenzène (10) Eb₂₂ : 97-101°.

Cet oxyde chauffé en tube scellé pendant 10 heures avec de l'hydrate d'hydrazine en solution à 90 0/0 est transformé en *N-α-phényl-β-oxypropylhydrazine* Eb₂₀ : 185-190°.

25 g. d'oxyde donnent 4 g. de base.

N-α-phényl-β-oxypropyl-N'-diméthylhydrazine.

S'obtient par chauffage en tube scellé à 140° pendant 5 heures de l'oxyde de *b*-méthylstyrolène avec la diméthylhydrazine. Eb_{3,5} : 110-112°.

18 g. d'oxyde ont fourni 9 g. de base.

Dosage : P. M. 194. Subst., 0,421 g. ; ClH n, calc., 2,17 cm³, tr. : 1,95 cm³,

$n_D^{21} = 1,525$, $d_4^{21} = 1,011$, M. 194, R. M. 58,84, calc., 58,166.

Si on se base sur ce qui se passe quand on fait agir les amines sur l'oxyde de *b*-méthylstyrolène, la base hydrazinique obtenue correspond à l'isoéphédrine plutôt qu'à l'éphédrine.

Chlorhydrate F. 188-189°. Dosage : Cl, calc., 15,5, tr. : 16,1.

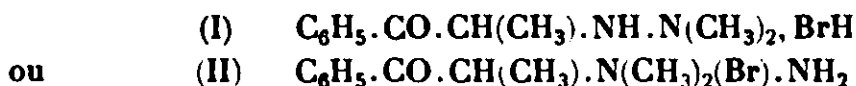
N-α-phényl-β-oxypropyl-N'-diéthylhydrazine.

Obtenue comme la précédente. Eb₄ : 130-135° 20 g. d'oxyde donnent 15 g. de base.

Dosage : P. M., 222. Subst., 0,629 g. ; ClH *n*, calc., 2,83 (Bleu de bromophénol, tr. 2,8 cm³).

$n_D^{20} = 1,5245$, $d_4^{20} = 0,9966$, M. 222, R. M. 68.21, calc. 67,40.

Par action à froid de la diméthylhydrazine dissymétrique sur la bromopropiophénone en solution benzénique, nous avons obtenu un produit bien cristallisé, fondant vers 200°, après recristallisation dans le mélange alcool absolu, acétone. Le dosage de brome indique que ce corps renferme 29,3 0/0 de Br. Le dosage d'azote : 10 0/0 de N. Le produit obtenu pouvait donc correspondre à l'une des deux formules suivantes :



Br 0/0 calculé 29,3 0/0 et N 0/0 calculé 10,25 0/0

Mais la réduction catalytique par l'hydrogène en présence de platine a absorbé une quantité d'hydrogène double de celle prévue, et la base obtenue a pu être identifiée comme étant la N-méthyléphédrine.

Dosage : Subst., 0,111 g. ; ClH *n*/10, tr. : 0,3 cm³, calc. pour N-méthyléphédrine 6,2 cm³.

Chlorhydrate.	Cl 0/0 16,7 0/0	N-méthyléphédrine :	16,5 0/0
—	F. = 203°-204°	—	F. = 205-207°
Picrate.....	F. = 124°	—	F. = 124°
Base.....	F. = 63°	—	F. = 63-64°
Chloraurate..	F. = 140°	—	F. = 137°

La condensation de l'hydrazine et de la cétone s'est donc faite suivant la formule II et la réduction a coupé la molécule en libérant une molécule d'ammoniaque.

Une réduction modérée, arrêtée après l'absorption d'une molécule d'hydrogène nous a d'ailleurs conduits à la N-méthyléphédrone.

Dosage : Subst., 0,178 g. ; ClH *n*/10, calc., 10,05 cm³ pour N-méthyléphédrone, tr. : 10 cm³, N (Kjeldahl), calc., 7,9, tr. : 7,9.

Ceci prouve que l'ammonium quaternaire obtenu se décompose avant la réduction de la fonction cétonique et qu'il n'y a aucune possibilité d'obtenir l'éphédrine hydrazinique par cette méthode.

Nous avons essayé de même de préparer l'hydrazine correspondant à l'adrénaline. La condensation de la diméthylhydrazine dissymétrique avec la chloracétopyrocatechine dans un mélange d'alcool et de benzène se produit avec échauffement. On reprend par l'acide chlorhydrique dilué, on décante le benzène, on filtre la solution aqueuse avec du noir et on l'évapore à sec dans le vide. Les cristaux obtenus sont lavés à l'acétone et recristallisés dans l'alcool dilué fort.

Dosage : Cl, calc. pour $C_8H_9(OH)_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N(CH_3)_2$, ClH 14,4, tr. : 14,3.

Dans ce cas, la réduction catalytique du dichlorhydrate de l'hydra-

zinocétone par l'hydrogène en présence de platine s'est faite normalement, en ce sens qu'on n'observe pas de perte d'azote. Le produit obtenu par concentration à sec, dans le vide, est recristallisé dans l'alcool à 96°. F. 205-207°.

Dosage: Cl, calc. 24,9, tr.: 25,09, N, calc., 9,8, tr.: 9,7.

On peut se demander si, comme dans l'exemple précédent, la diméthylhydrazine se fixe par sa fonction aminée ou par sa fonction diméthylaminée.

Toutefois, le fait que l'addition d'ammoniaque à la solution aqueuse du sel ne donne lieu à aucun précipité et que même la soude ne sépare pas l'halogène du sel sont des preuves en faveur de la forme ammonium quaternaire. Dans le cas de l'adrénaline hydrazinique, la fonction cétonique peut donc être réduite sans que l'ammoniaque ne soit détachée.

Les essais physiologiques de ces différents produits sont en cours.

(Laboratoire de chimie thérapeutique de l'Institut Pasteur).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GABRIEL, *Ber.*, 1914, 47, 3032.
- (2) E. FOURNEAU, F. P. 659882, *Chem. Zent.*, 1929, 11, 2590.
- (3) GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2648.
- (4) PLISSOV, *Chem. Zent.*, 1930, 1, 2867.
- (5) PASCAL, *Traité de Chimie minérale* p. 286.
- (6) BRÜHL, *Ber.*, 1897, 30, 161.
- (7) *Organic Syntheses*, vol. XVI, p. 22.
- (8) *Synthèses organiques* (édit. franç.), p. 397.
- (9) HURD et BENNET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 265.
- (10) FOURNEAU et PUYAL, *Bull.* (4), 1922, 31, 424.

N° 74. — Technique du dosage du cholestérol par oxydation chromique; par F. KAYSER et C. MATHIEU

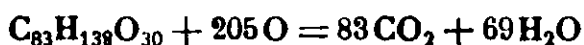
(12.1.1939.)

Le dosage des stérols contenus dans les tissus animaux paraît ne pouvoir être réalisé correctement qu'après isolement des stérols à l'état de complexe digitonoside-cholestérol. Si l'on n'a affaire qu'à de petites quantités de stérols, le dosage peut se terminer par une micropesée. Quelques auteurs ont conseillé de substituer la microcolorimétrie à la micropesée mais le digitonoside gêne la réaction de Liebermann-Burchard. En effectuant la réaction colorée après solubilisation du complexe dans l'acide acétique suivant la technique de Schoenheimer et Sperry (1), nous n'avons pas obtenu de résultats satisfaisants. Nous avons alors pensé à utiliser l'oxydation chromique pour doser le cholestérol.

(1) SCHOENHEIMER et SPERRY, *J. biol. Chem.*, 1934, 106, 745.

L'oxydation chromique des lipides du sang et des tissus a été indiquée par Bloor (2) et utilisée ensuite par de nombreux auteurs. L'oxydation du cholestérol isolé à l'état de complexe avec le digitonose, semble avoir été beaucoup moins étudiée et l'oxydation totale du complexe a seule été envisagée. Cette oxydation étant difficile, nous avons cherché à limiter l'oxydation à un niveau déterminé. Le complexe n'étant que partiellement soluble dans les mélanges chromiques que nous avons essayés (mélanges sulfo, acéto ou nitro-chromiques), l'oxydation est toujours irrégulière. Nous n'avons pas pu trouver de solvant dans lequel le complexe reste soluble au contact du mélange chromique à froid ; la solution restait bien stable en présence de mélange chromique chaud, mais alors le solvant (xylène, pyridine, acide acétique. etc.) s'oxydait aussi.

Nous avons alors cherché à réaliser l'oxydation totale du complexe suivant la réaction :



L'oxydation avait été réalisée dès 1923 par Szent-Györgyi (3) mais de façon incomplète ; elle supposait l'emploi d'un coefficient empirique montrant que l'oxydation du complexe n'était réalisée que pour les 4/5 environ. Depuis, l'oxydation chromique totale du complexe digitonose-cholestérol a été employée par Okey (4) et par Yasuda (5). Ces deux auteurs emploient la technique de Bloor et réalisent l'oxydation dans une étuve électrique réglée à $124 \pm 2^\circ$ ou dans un bain-marie maintenu à 87° exactement : le temps d'oxydation à l'étuve a été fixé à 15 minutes par le premier de ces auteurs et à 20-30 minutes par le 2^e. Les chiffres justificatifs fournis par les auteurs indiquent qu'en solution pure, l'oxydation de 1 mg. de cholestérol peut donner des erreurs par défaut atteignant 11 0/0. Nous avons pensé que, telle quelle, la méthode n'était pas satisfaisante mais qu'elle était susceptible d'amélioration.

Nous avons d'abord constaté que le mélange sulfo-chromique 0,5 n, à la température d'ébullition n'oxyde le cholestérol pur qu'incomplètement (83 0/0 environ). Okey et Yasuda, de même que Bloor catalysaient l'oxydation chromique par l'emploi de bichromate d'argent suivant la technique de Nicloux ; nous avons fait usage du nitrate d'argent comme catalyseur (6). L'emploi de sels de manganèse comme catalyseurs d'oxydation chromique s'est révélé inopérant ; l'emploi du sulfate de cérium préconisé par Rappaport et Engelberg (7) n'a pas été tenté. L'oxydation chro-

(2) W. BLOOR, *J. biol. Chem.*, 1928, **77**, 58.

(3) A. SZENT-GYÖRGYI, *Biochem. Z.*, 1923, **136**, 112.

(4) R. OKEY, *J. biol. Chem.*, 1930, **88**, 367.

(5) M. YASUDA, *J. biol. Chem.*, 1931, **92**, 303.

(6) L'emploi de NO_3Ag nous a été conseillé par M. Cordebard que nous remercions ici de nous avoir fait profiter de son expérience de l'oxydation chromique.

(7) RAPPAPORT et ENGELBERG, *Klin. Woch.*, 1937, **16**, 610.

mique en présence de NO_3Ag nous a donné les résultats contenus dans le tableau suivant :

	Pesée en mg.	Trouvé	Erreur 0/0
I. Cholestérol pur.....	4,54	4,60	+ 1,2
	5,20	5,10	- 2
	5,12	5,12	0
II. Digitonoside pur (8).....	4,75	4,71	- 0,8
	5,28	5,24	- 0,8
	5,07	5,24	+ 3,3
III. Complexe digitonoside cholestérol...	6,95	6,85	- 1,3
	4,78	4,68	- 2
	5,18	5,11	- 1,4
	1,58	1,55	- 2
	1,18	1,18	0
	1,45	1,38	- 5

La quantité de NO_3Ag à employer n'est pas indifférente ; l'oxydation en solution diluée n'est complète que si la quantité de NO_3Ag est égale ou supérieure à celle théoriquement nécessaire pour transformer en sel d'argent tout le bichromate consommé pour l'oxydation du complexe. L'oxydation complète du complexe nécessite l'emploi d'acide sulfochromique à titre supérieur ou égal à 0,05 *n* ; dans les microdosages, il y a évidemment intérêt à s'adresser à l'acide le plus dilué possible. Il faut opérer avec un excès d'oxydant égal au moins au triple ou au quadruple de la quantité théoriquement nécessaire pour oxyder le complexe mis en œuvre. La température optima d'oxydation est celle d'ébullition du mélange soit environ 145°. L'oxydation est complète au bout de 40 minutes d'ébullition. Le titrage de l'excès d'oxydant se fait par iodométrie mais la présence du sel d'Ag rendant le virage moins sensible (du fait de la formation de IAg lorsqu'on ajoute IK), il nous a paru préférable d'éliminer Ag par addition d'un léger excès d'une solution de ClNa et filtration d'une partie aliquote.

Mode opératoire. — Le précipité de complexe digitonoside-cholestérol (1 mg. environ) est recueilli sur un filtre poreux en verre d'iénà et oxydé sur ce filtre même dans un ballon surmonté d'un réfrigérant rodé. On ajoute 20 cm^3 de mélange sulfo-chromique 0,05 *n* (solution aqueuse de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ 0,1 *n* 500 cm^3 + SO_4H_2 Q. S. pour 1000 cm^3) et 0,2 cm^3 d'une solution de NO_3Ag à 25 0/0. On porte à ébullition au bain d'huile, et on la maintient 40 minutes. Après refroidissement, on ajoute un peu d'eau, transvase dans une fiole jaugée de 200 cm^3 et l'on ajoute 0,4 cm^3 d'une solution de ClNa à 5 0/0 ; compléter à 200 cm^3 . Filtrer sur filtre en verre poreux d'iénà une partie aliquote dont on prélèvera 20 cm^3 pour le dosage. Ces 20 cm^3 sont additionnés de 20 cm^3 d'eau (le dosage doit être effectué en solution acide *n*) ainsi que d'un cristal de IK et dosés par $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,02 *n* : la fin de la réaction est rendue plus visible par emploi d'empois d'amidon.

L'oxydation totale de 1 mg. de cholestérol nécessite 0,3938 cm^3 de bichromate *n*. L'oxydation de 1 mg. de complexe digitonoside-cholestérol nécessite 0,254 cm^3 de bichromate *n*.

(8) Le digitonoside est totalement oxydable par le mélange chromique même en l'absence de NO_3Ag ; l'oxydation commence à froid.

**N° 75. — Analyse chimique par la radioactivité artificielle.
Dosage du dysproalium dans un fractionnement de terres
yttriques; par M. Bertrand GOLDSCHMIDT et M^{lle} Olga
DJOURKOVITCH.**

(13.1.1939.)

Etude générale des conditions dans lesquelles les transmutations nucléaires peuvent rendre des services en chimie analytique, les radioéléments artificiels pouvant servir d'indicateurs aux éléments stables qui leur donnent naissance; l'identification par la période de décroissance et l'évaluation de l'intensité d'activation permettent de déceler et doser certains éléments. Caractère nucléaire de ce nouveau moyen d'analyse, par opposition aux méthodes habituelles conditionnées par la structure électronique des atomes.

Application pratique aux cas des terres rares. Modalités du dosage du dysprosium dans un fractionnement de terres yttriques par irradiation des oxydes au moyen d'une source constante de neutrons lents. Correction d'absorption pour les produits riches en gadolinium. La méthode est beaucoup plus sensible que les méthodes existantes.

Cinq ans à peine nous séparent de la découverte de la radioactivité artificielle par I. et F. Joliot-Curie; depuis l'essor de cette nouvelle branche de la science a été considérable; on connaît actuellement plus de 200 radioéléments artificiels, isotopes instables de tous les corps de la classification de Mendeleïeff, et, de multiples applications pratiques de ces nouveaux radioéléments apparaissent déjà.

Ces corps radioactifs peuvent en effet servir d'indicateurs pour les éléments stables qui leur donnent naissance; leur identification par leur rayonnement et leur période de décroissance, ainsi que l'évaluation de la quantité obtenue dans une réaction de transmutation, peuvent permettre de déceler et doser certains éléments; il en résulte des possibilités d'applications en chimie analytique.

Dès 1936, von Hevesy et Hilde Levi, à la suite de l'étude de la radioactivité artificielle des terres rares, ont suggéré la possibilité d'utiliser les propriétés de transmutation pour déceler et doser certaines terres rares (1).

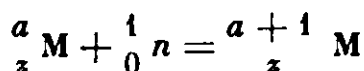
Nous allons d'abord étudier d'un point de vue général les conditions dans lesquelles la radioactivité artificielle peut rendre des services en analyse chimique, et délimiter le domaine et les limites d'application de cette nouvelle méthode. Nous verrons ensuite les modalités pratiques d'une application de ce moyen d'analyse, réalisée dans le cas des terres rares.

Un grand nombre de transmutations nucléaires sont réalisées en bombardant la matière par des neutrons. Nous rappellerons que ces neutrons sont obtenus eux-mêmes par transmutation artificielle, en bombardant certains éléments légers par des particules accélérées ou des photons de grande énergie.

Ainsi, l'action des rayons α du radium et de ses successeurs, de même que l'action des rayons γ des mêmes corps, donnent avec le

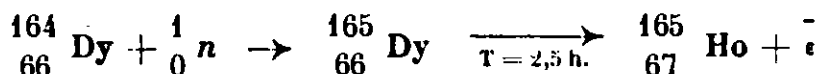
glucinium naissance à des neutrons ; ces neutrons dits neutrons rapides, dont l'énergie est supérieure à quelques dizaines de milliers d'électron-volts, peuvent être ralentis dans le passage à travers des matières hydrogénées comme la paraffine ; ils perdent leur énergie par choc contre les noyaux d'hydrogène de même masse et prennent alors une vitesse de l'ordre de la vitesse d'agitation thermique.

La capture d'un neutron par un noyau donne un « noyau composé » isotope du noyau irradié. Cette réaction nucléaire favorisée par l'emploi de neutrons lents s'écrit :



Si le noyau composé obtenu ${}_Z^{a+1}\text{M}$ est stable, il y a seulement absorption des neutrons ; si ce noyau est instable, il se désintègre avec émission de particules, la période de désintégration étant caractéristique du radioélément et permettant de l'identifier.

Prenons par exemple le dysprosium qui est principalement un mélange des isotopes 160, 161, 162, 163 et 164. La capture d'un neutron par les 4 premiers isotopes donnera naissance à l'isotope supérieur stable, tandis que l'isotope 164 donne un isotope instable : radiodysprosium, qui se transforme en holmium avec émission de rayons β ; la période étant de 2,5 heures :



Dans une réaction de transmutation le nombre d'atomes instables formés dépend de la durée t d'irradiation et croît avec celle-ci d'après la formule $I = I_{\text{MAX}} (1 - e^{-\frac{0,69 t}{T}})$ où T est la période du corps formé, jusqu'à un maximum réalisé, quand il y a à chaque instant équilibre entre le nombre d'atomes instables créés et le nombre d'atomes se détruisant ; au bout d'une période l'intensité radioactive obtenue est la moitié de l'intensité maximum, au bout de 7 périodes elle en diffère de moins de 1 0/0.

Pour une source donnée de neutrons (abstraction faite de l'absorption des neutrons par le produit à irradier), l'intensité maximum obtenue est proportionnelle à la quantité de l'isotope considéré, ou ce qui revient au même à la quantité de l'élément irradié, puisque la proportion des isotopes est constante pour un corps simple déterminé. Cette intensité radioactive est indépendante de la combinaison où rentre cet élément et varie beaucoup suivant l'élément considéré.

Ainsi des poids égaux de néodyme et de dysprosium donnent par neutrons lents des activités dans le rapport de 1 à 2.000 environ.

La plupart des éléments s'activant par neutrons, il est par suite généralement difficile après irradiation d'un mélange, d'attribuer la part de l'intensité totale revenant à un élément donné ; à moins

que ce radioélément se distingue par une intensité très supérieure à celle des autres radioéléments créés dans le mélange, dans ce cas la relation de proportionnalité qui relie l'intensité obtenue au poids d'élément irradié permet d'évaluer quantitativement la teneur de l'élément dans le mélange.

Pour un mélange d'éléments de périodes différentes, on peut faire varier le rapport des intensités relatives en agissant sur la durée d'irradiation. De brèves irradiations favorisent les corps à courte période, tandis que les irradiations prolongées facilitent la détection des corps à longue période, qui peuvent être mesurés après un temps suffisamment long, pour que les intensités des corps à vie courte aient notablement diminué.

L'analyse par radioactivité artificielle est basée sur ces principes. La méthode consiste à irradier par une source constante de neutrons, dans des conditions identiques, des poids égaux des produits à analyser et à comparer les intensités dues à l'élément qu'il s'agit de doser, avec les intensités obtenues dans les mêmes conditions, pour des produits de teneur connue.

Il faut tenir compte dans les dosages, de l'absorption des neutrons qui peut être importante pour certains éléments, la présence de ces derniers dans un mélange diminue l'intensité d'activation, en réduisant le flux de neutrons au cours de la traversée de l'épaisseur de matière irradiée. On remédie à cet inconvénient en activant les produits disposés en couche mince.

Il faut aussi insister sur le fait, que cette nouvelle méthode possède l'avantage d'être indépendante de l'état de combinaison, sous lequel se présente l'élément à doser.

Le caractère de ce nouveau moyen d'analyse est absolument différent de celui des méthodes usuelles : chimiques, spectroscopiques, magnétiques... qui dépendent essentiellement de la structure électronique des atomes envisagés ; tandis que l'analyse par transmutation nucléaire, fait intervenir le noyau de ces atomes, même plus le noyau de chaque isotope séparément.

Les difficultés qui se présentent en chimie analytique, sont conditionnées par la distinction et la séparation des éléments de propriétés voisines, c'est-à-dire de structures électroniques analogues, liées aux régularités de la classification périodique. Alors qu'en analyse par radioactivité artificielle, ce sont les périodes des radioéléments, les intensités d'activation ou d'absorption qui déterminent les problèmes ; c'est-à-dire des propriétés liées aux structures nucléaires, différant essentiellement d'un noyau à un autre, sans qu'il soit possible actuellement de les soumettre à des lois générales.

Il résulte de cette distinction fondamentale, que rien ne s'oppose à ce que l'analyse par transmutation nucléaire, puisse s'appliquer précisément aux cas où l'analyse chimique éprouve le plus de difficultés à distinguer les corps voisins.

Tel est le cas du groupe des terres rares qui contient les éléments les plus difficiles à analyser ; les méthodes chimiques habituelles y sont impuissantes ; seules les méthodes physiques : mesures magnétiques, spectroscopiques et spectres d'émission de

rayons X, peuvent donner des renseignements quantitatifs qui sont peu précis, dans le cas de mélanges complexes. Or, ce groupe contient précisément les deux espèces d'atomes de la classification périodique, qui, bombardés par un flux de neutrons, donnent des radioéléments artificiels avec la plus grande intensité, ce sont le dysprosium et l'euporium. G. Hevesy et Hilde Levi ont proposé d'utiliser cette propriété pour déceler et doser ces éléments et ont donné les bases principales de cette méthode d'analyse (1) (2).

Nous en avons étudié les modalités pratiques d'application, au dosage du dysprosium dans les diverses portions d'un fractionnement de terres yttriques. Hevesy et Levi ont insisté sur le fait, que les intensités d'activation par neutrons lents sont très différentes parmi les éléments des terres rares, seuls trois d'entre eux appartenant au groupe yttrique s'activent fortement, ce sont le dysprosium, l'euporium et l'holmium; toutes les autres terres donnent des activités beaucoup plus faibles, comme le montre le tableau (I) relatif au groupe yttrique.

TABLEAU I.

Élément	N° atomique	Période	Intensité relative
Yttrium.....	39	60 heures	0,5
Euporium.....	63	9,2 heures	80
Gadolinium.....	64	17 heures	Très faible
Terbium.....	65	3,3 heures	2,5
Dysprosium.....	66	2,5 heures	100
Holmium.....	67	30 heures	20
Erbium.....	68	12 heures	0,35
Thulium.....	(69)	8 mois	12
Ytterbium.....	70	2,1 h. - 41 h.	0,25 —
Lutécium.....	71	3,6 h. 6 jours	1,4 1

L'intensité d'activation du dysprosium est prise arbitrairement égale à 100. Les périodes proviennent des dernières données de Pool et Quill (3).

On voit de suite, que l'analyse radioactive ne pourra donner des renseignements précis, que pour les 3 éléments fortement activables : dysprosium, holmium et euporium. Il faut remarquer que ce groupe qui contient le dysprosium, élément de la classification s'activant le plus par neutrons, contient aussi le gadolinium, élément possédant le plus grand pouvoir absorbant pour les neutrons lents, une épaisseur de 2 mmg./cm² absorbant 10 0/0 d'un flux de neutrons lents. Cette absorption, qui est plusieurs dizaines de fois supérieure à celle des autres terres rares, peut permettre de caractériser les produits riches en gadolinium; mais par contre, ce grand pouvoir absorbant peut être une cause d'erreur, dans le dosage quantitatif des terres rares par leur intensité d'activation, nous serons obligés d'en tenir compte.

Les échantillons à analyser étaient des oxydes yttriques, provenant d'un fractionnement en cours au laboratoire de recherches du Pr Urbain. Les seuls renseignements donnés étaient le numéro d'ordre des 13 fractions et leur poids atomique moyen qui s'échelonnait de 90 pour le n° 1 à 110 pour le n° 13, ces valeurs indiquant une forte teneur en yttrium.

L'activation peut se faire directement sur les oxydes, l'oxygène ne s'activant pas par neutrons.

Des essais préliminaires ont montré qu'après une irradiation de 24 heures, les intensités radioactives obtenues sont presque uniquement dues au dysprosium, les intensités relatives aux corps à vie plus longue : europium et holmium étant beaucoup plus faibles. Ceci résulte de ce que le dysprosium, de numéro atomique pair, est beaucoup plus abondant dans les minerais que l'euporium et l'holmium, de nombres atomiques impairs.

Nous étions donc dans les meilleures conditions pour doser uniquement le dysprosium dans les échantillons donnés. Le dysprosium ayant une période moins longue que l'euporium et l'holmium, une irradiation courte accroît les intensités relatives en faveur du dysprosium. Ainsi à poids égaux après 2, 5 heures d'irradiation les intensités relatives sont respectivement pour Dy, Eu et Ho de 100, 13 et 1 : tandis qu'à la saturation elles sont de 100.80 et 20.

Conditions d'activation. — Pour avoir des résultats comparables, les conditions d'activation doivent être invariables et la source de neutrons constante. Les neutrons utilisés proviennent de l'action sur du glucinium, du rayonnement γ d'un gramme de radium. Le radium est contenu en 10 tubes, disposés au fond d'une cavité pratiquée dans une sorte de bloc cylindrique, constitué par des morceaux de glucinium agglomérés, par de la paraffine ayant pour but de ralentir les neutrons à la vitesse thermique (*fig. 1*).

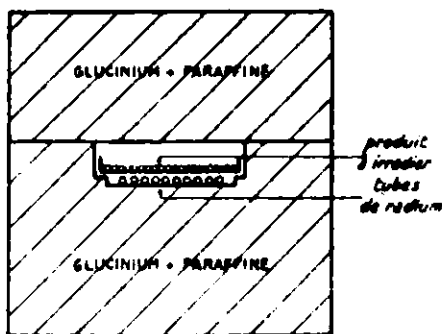


Figure 1

Deux cents cinquante milligrammes d'oxydes yttriques, calcinés à poids constant et exempts d'humidité sont étalés en couche uniforme sur les 20 cm² de surface d'une cuvette en bakélite (les matières organiques n'absorbant pas sensiblement les neutrons). La cuvette est placée en position fixe au centre du bloc d'irradiation, au-dessus des tubes de radium. La surface de 20 cm² est nécessaire par l'intérêt qu'il y a à disposer le produit en couche mince, en raison de l'absorption des neutrons, par les mélanges riches en gadolinium.

Mesure de l'intensité d'activation. — La durée d'activation est de 2, 5 heures pour toutes les expériences; sitôt l'activation terminée, l'activité obtenue est mesurée au moyen d'un compteur β à fil, de parois minces d'aluminium; chaque électron traversant le compteur est enregistré par un numérateur.

Il est peu pratique de présenter le produit activé devant le

compteur, dans sa cuvette d'irradiation, en raison de la grande surface de celle-ci. Deux cents milligrammes d'oxydes actifs sont alors disposés en couche uniforme, dans une cuvette plus petite de 2 cm de diamètre, qui est placée devant le compteur, dans une position géométrique bien déterminée et invariable.

Les mesures encadrées de déterminations du mouvement propre (en moyenne de 15 coups/minute), permettent de suivre l'évolution de l'activité du produit; on vérifie par la période, que l'intensité radioactive est due au seul radiodysprosium; la courbe de décroissance est extrapolée, de façon à connaître le nombre exact de coups/minute de radiodysprosium, au temps zéro de fin d'activation.

Dans ces conditions, il est facile de déceler et de suivre la décroissance d'une radioactivité d'environ 10 coups/minute, en plus du mouvement propre.

Il est indispensable de s'assurer que les échantillons à analyser, ne possèdent pas une radioactivité naturelle permanente; le cas pouvant se présenter dans les terres rares, en raison de la présence possible de l'actinium, leur homologue supérieur. Pour cette raison, 200 milligrammes d'oxydes sont mesurés au compteur avant l'irradiation; s'ils possèdent une activité permanente, celle-ci sera déduite dans le calcul de l'activité due au radiodysprosium.

Pour le fractionnement considéré, le dernier produit possédait ainsi une activité naturelle, dont nous avons dû tenir compte.

Les intensités en radiodysprosium obtenues, sont comparées à celles que donnent dans les mêmes conditions, des échantillons étalons de teneur connue en dysprosium. Ces étalons ont été préparés en ajoutant à des échantillons d'oxydes yttriques (exempts d'éléments activables et de gadolinium) 10/0, 20/0 et 30/0 en poids d'oxyde de dysprosium Dy_2O_3 pur. Nous devons ces derniers produits à l'amabilité de M. Trombe, que nous remercions vivement.

Le résultat de l'irradiation de ces étalons, nous a permis de connaître le nombre de coups/minute dus à 10/0 d'oxyde de dysprosium dans les conditions des mesures. On en déduit de suite (abstraction faite de la correction d'absorption), la teneur des échantillons en dysprosium.

La quantité minimum de dysprosium dosable dans ces conditions est d'environ 1/4 0/0.

Les résultats réunis dans le tableau II, montrent avec précision la variation de la teneur en dysprosium et sa concentration croissante avec l'augmentation du poids atomique moyen des fractions.

TABLEAU II.

Substance	Poids atomique moyen	Activité naturelle coups/minute	Radio-dysprosium coups/minutes	Teneur en Dy_2O_3	Correction d'absorption
Etalon à 10/0 Dy_2O_3	—	—	20 ± 1	1	—
1	90,5	—	52	1,8	< 50/0
3	92,4	—	75	2,5	"
5	94,5	—	120	4,1	"
7	98,5	—	195	6,7	"
9	103,9	—	255	8,8	"
11	106,9	—	300	10,3	15 0/0
13	110,4	98	330	11,4	60/0

Correction d'absorption. — Dans le dispositif d'activation utilisé, les neutrons arrivent dans toutes les directions par rapport au produit à irradier et il est difficile d'évaluer aux précisions l'épaisseur moyenne de matière traversée et par suite la correction d'absorption dans ce cas.

Nous avons réalisé un dispositif permettant de connaître l'ordre de grandeur de cette correction. Au centre d'un cube de paraffine de 15 cm d'arête, est disposé un tube creux en plomb de 3 cm de diamètre rempli de poudre de glucinium et contenant dans son axe une ampoule de 100 milligrammes de radium. Au milieu de la face supérieure de ce bloc de paraffine, est posée la cuvette d'activation en bakélite, contenant sur la surface de 20 cm² les 250 milligrammes de l'échantillon dont on veut connaître l'absorption; au-dessus de cette cuvette est posé un disque en bakélite, sur lequel sont étalés 300 mmg. d'oxyde de dysprosium pur servant d'indicateur (*fig. II*).

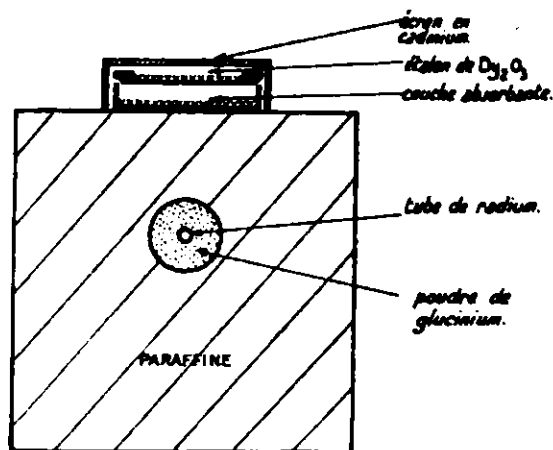


Figure 2

Pour que les neutrons provenant de la source, passent tous à travers la couche absorbante avant d'irradier le dysprosium indicateur, l'ensemble de la cuvette et du disque est entouré par une protection en cadmium, ce métal est après le gadolinium le meilleur absorbant de neutrons lents, une épaisseur de 5 mm. étant un excellent écran pour ces neutrons thermiques.

Les résultats portés dans la dernière colonne du tableau II, montrent que dans ces conditions, les premiers échantillons analysés absorbent moins de 5 0/0 du rayonnement neutronique; tandis que le n° 11 absorbe près de 15 0/0, indiquant une notable teneur en gadolinium, cette teneur diminue pour le n° 13, l'absorption n'étant plus que de 6 0/0.

Le dispositif d'absorption n'étant pas le même que celui d'irradiation, les résultats obtenus ne donnent qu'un ordre de grandeur de l'augmentation, qu'il faudrait faire subir à la valeur de la teneur en dysprosium, déduite de la mesure du radiodysprosium formé, pour avoir la valeur exacte cherchée.

La principale cause d'imprécision sur le dosage du dysprosium, est donc due à la difficulté qu'il y a à évaluer exactement la correction d'absorption pour les fractions riches en gadolinium; il en

résulte que le meilleur mode opératoire consisterait à activer les produits à analyser, dans les conditions mêmes où serait effectuée ensuite, l'évaluation de la correction d'absorption.

Le dispositif d'absorption présente alors toutefois, en raison de la canalisation des neutrons, l'inconvénient d'être, à quantité égale de radium, beaucoup moins sensible que le dispositif initial d'activation, utilisé au cours de ce travail.

Conclusion. — Les méthodes physiques utilisées pour les terres rares, ne sont pas très sensibles dans le cas du dysprosium : en effet, le spectre d'absorption de cet élément, est souvent masqué par les raies voisines plus intenses de l'holmium et de plus, les susceptibilités magnétiques de ces deux terres, sont presque identiques.

Dans ces conditions, la méthode que nous venons d'étudier représente un progrès très appréciable, pour l'analyse quantitative des terres rares. Cette méthode donne la possibilité de connaître la teneur en dysprosium d'un minerai, avant toute opération de fractionnement et permet de suivre la concentration de cet élément, devenant ainsi un élément de contrôle précieux, des longues séries de cristallisations fractionnées, indispensables à la séparation des corps purs; s'appliquant aux mélanges de terres rares les plus complexes, ce moyen d'analyse ne nécessite qu'une petite quantité de produit et possède en outre l'avantage de laisser intacte la matière analysée.

La méthode peut être aussi appliquée avec succès, au dosage de l'euporium et de l'holmium, dans des fractions riches en ces éléments.

Enfin, l'on peut suivre la disparition des dernières traces de dysprosium, au cours de la purification de terres rares faiblement activables. La sensibilité dépend alors de la source de neutrons utilisée; avec le dispositif décrit, on peut déceler 1/4 0/0 de dysprosium sans difficulté. L'utilisation d'une source de neutrons plus intense, augmenterait la sensibilité; ainsi, une source d'un curie de radon-glucinium, donne des activations au moins dix fois plus fortes, qu'une source de rayons γ d'un gramme de radium sur glucinium; la source de radon présente par contre l'inconvénient de ne pas être constante en raison de la désintégration du radon.

L'utilisation des sources réalisées avec les appareils de haute tension et les cyclotrons permet d'atteindre des flux de neutrons, des milliers de fois supérieurs aux précédents, il est à craindre alors que la méthode devienne trop sensible, la moindre impureté pouvant donner une activation décelable, et dans ce cas il faudrait s'adjoindre un contrôle chimique de la nature des radioéléments formés.

En résumé, l'analyse par transmutation nucléaire est très supérieure aux méthodes existantes pour le dosage du dysprosium, et il est à souhaiter que des contacts s'établissent entre les centres fractionnant et étudiant les terres rares et les laboratoires de radioactivité possédant des sources de neutrons, de façon à ce que la méthode puisse effectivement rendre des services.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) HEVESY et LEVI, K. *Dansk. Acad.*, 1936, 14, 5.
(2) HEVESY et LEVI, K. *Dansk. Acad.*, 1938, 15, 11.
(3) POOL et QUILL, *Phys. Rev.*, 1938, 53, 437.

(Institut du Radium. Laboratoire Curie.)

N° 76. — Alcoylation des carbures aromatiques et de leurs dérivés halogénés par les carbures éthyléniques et les dérivés halogénés de ces carbures en présence d'acide sulfurique comme catalyseur ; par R. TRUFFAULT.

(13.1.1939.)

En présence d'acide sulfurique, les dérivés halogénés du benzène : chlorobenzène ou bromobenzène, se condensent avec le cyclohexène en donnant le *p*-chloro ou le *p* bromo-phénylcyclohexane. On a là une méthode de préparation de dérivés monohalogénés aromatiques renfermant l'halogène dans le noyau.

De même, le benzène se condense avec le chlorure ou le bromure d'allyle en conduisant aux éthers chlorhydrique ou bromhydrique de l'alcool hydratropique d'où un mode de préparation de dérivés monohalogénés aromatiques possédant l'halogène dans la chaîne latérale. Ces composés, qui donnent facilement des magnésiens semblent susceptibles d'applications intéressantes en synthèse organique ; ils permettent, en particulier, une préparation facile de l'alcool phénylpropylique correspondant.

Enfin, les dérivés halogénés du benzène peuvent se condenser avec le chlorure ou le bromure d'allyle et donnent ainsi des dérivés aromatiques dihalogénés, l'un des halogènes se trouvant dans le noyau et l'autre dans la chaîne. Ces deux halogènes peuvent d'ailleurs être différents.

L'alcoylation des carbures aromatiques par fixation directe sur le noyau benzénique de carbures non saturés est une réaction connue depuis longtemps. Elle a été effectuée le plus souvent en utilisant le chlorure d'aluminium comme catalyseur. La condensation des carbures aromatiques avec les carbures éthyléniques acycliques a été signalée dès 1879 par Balsohn (1). Elle a fait l'objet de deux mémoires de Reid (2). La condensation des carbures aromatiques avec les carbures éthyléniques cycliques a fait l'objet d'un important travail de D. Bodroux (3). Depuis, des catalyseurs de même nature que le chlorure d'aluminium ont été préconisés, en particulier le fluorure de bore (4 et 5).

Mais le chlorure d'aluminium et les composés similaires ne sont pas les seuls agents qui permettent de réaliser ces alcoylations ; elles peuvent être effectuées à l'aide de catalyseurs acides : acide sulfurique, anhydride phosphorique, acide phosphorique, etc. En 1893, Brochet (6) l'a montré dans un cas particulier : en utilisant l'acide sulfurique, il a réussi à fixer l'hexène normal sur le benzène

et a obtenu un hexylbenzène. En employant l'anhydride phosphorique (7), nous avons pu réaliser, dès la température ordinaire, l'alcoylation du benzène par le cyclohexène. En utilisant l'anhydride phosphorique sous une forme particulièrement active et en opérant à température élevée sous pression, B. Malishev (8), a pu réaliser avec de très bons rendements des alcoylations analogues. L'emploi de l'acide phosphorique a été étudié par Ipatieff et ses collaborateurs (9).

En ce qui concerne l'alcoylation du benzène par le cyclohexène, l'acide sulfurique, comme nous l'avons montré (10), est un catalyseur qui permet d'obtenir le cyclohexylbenzène dans d'excellentes conditions. Les rendements sont du même ordre que ceux obtenus par D. Bodroux en utilisant le chlorure d'aluminium. Outre le cyclohexylbenzène on obtient une quantité notable de carbures en C_{18} résultant de la fixation de deux molécules de cyclohexène sur une molécule de benzène et dont la majeure partie est constituée par le *p*-dicyclohexylbenzène (F. 102-103°). Des résultats identiques ont été obtenus depuis par S. S. Nametkin et J. S. Pokrowskaia (11) et par V. N. Ipatieff et B. B. Corsou (12) en utilisant soit l'acide sulfurique, soit le chlorure d'aluminium. Ces auteurs ont en outre caractérisé dans les produits de condensation supérieurs le tétracyclo-1.2.3.5 hexylbenzène et le tricyclohexyl-1.3.5 benzène, ce dernier se formant par désalcoylation du précédent.

Le but du présent mémoire est de montrer que ces mêmes alcoylations sont réalisables, non seulement avec deux carbures entrant en réaction, mais encore avec les dérivés halogénés de ces carbures. En condensant, soit des dérivés halogénés aromatiques avec des carbures éthyléniques, soit des carbures aromatiques avec des dérivés halogénés éthyléniques, soit enfin des dérivés halogénés aromatiques avec des dérivés halogénés éthyléniques, on obtient des carbures aromatiques halogénés contenant l'halogène, soit dans le noyau, soit dans la chaîne latérale, soit à la fois dans le noyau et dans la chaîne, les halogènes du noyau pouvant d'ailleurs être différents de ceux de la chaîne.

Parmi ces dérivés, ceux qui possèdent un halogène dans la chaîne latérale sont plus spécialement intéressants. En effet, cet halogène est particulièrement actif, et le magnésien correspondant s'obtient facilement, même avec les dérivés chlorés. Ils sont donc susceptibles d'être utilisés comme point de départ pour de nombreuses synthèses. Ces composés, que l'on ne peut évidemment songer à préparer à l'aide du chlorure d'aluminium et qui n'ont été obtenus jusqu'ici que par des méthodes détournées, assez longues et difficiles à mettre en œuvre, deviennent, grâce à l'alcoylation sulfurique, d'un accès facile à partir de matières premières courantes telles que les halogénures d'allyle.

Condensation des dérivés halogénés du benzène avec le cyclohexène.

Mode opératoire. — Pour réaliser cette condensation, le dérivé halogéné du benzène, le chlorobenzène par exemple, est additionné

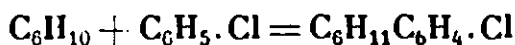
d'acide sulfurique concentré (ou mieux d'acide sulfurique contenant 10 0/0 d'oléum). On y ajoute ensuite le cyclohexène goutte à goutte en agitant mécaniquement. Il apparaît une coloration intense, d'abord jaune, puis rouge et enfin brun noir, en même temps que se produit un échauffement notable. Il faut éviter une addition trop rapide du cyclohexène qui entraîne une élévation trop grande de température et par suite la décomposition partielle des composés organiques par l'acide sulfurique, décomposition qui se traduit par un dégagement abondant de SO_2 . On laisse ensuite refroidir le mélange. On ajoute peu à peu de l'eau pour diluer l'acide. Il faut enfin, soit entraîner directement à la vapeur d'eau, soit éliminer les produits sulfuriques par lavage à l'alcali et distiller. On récupère d'abord une partie de l'halogénobenzène qui pourra servir pour une autre opération et l'on recueille une huile distillant à température beaucoup plus élevée. Cette huile est constituée essentiellement par un para-halogénocyclohexylbenzène. Elle contient en outre de faibles quantités d'isomères de ce composé et des produits de condensation plus avancée résultant de la fixation de plusieurs molécules de cyclohexène sur l'halogénobenzène tels que des di- et tri-cyclohexylbenzène.

Parachlorocyclohexylbenzène. — Le chlorobenzène (une molécule gramme et demie) est additionné d'acide sulfurique concentré (deux molécules). En agitant énergiquement le mélange, on laisse couler goutte à goutte le cyclohexène (une molécule).

La distillation du produit de condensation fournit :

- 1° Du chlorobenzène ;
- 2° Une huile bouillant sous 16 mm. entre 130 et 140° ;
- 3° Des produits de condensation plus avancée passant sous 16 mm. entre 140 et 210°.

La fraction 130-140°, redistillée dans le vide, passe en grande partie à point constant ; Eb_{16} : 133-134°. Cette fraction est constituée par un chlorocyclohexylbenzène résultant de la condensation d'une molécule de cyclohexène avec une molécule de chlorobenzène suivant la réaction :



Dosage de chlore : $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}$ Calc. Cl 18,25 Tr. Cl 18,15
 RM. $d_{20} = 1,070$; $n_D^{20} = 1,5400$; RM. Calc. 56,7 Tr. 57,03

Rendement : Suivant les opérations effectuées les rendements variaient entre 50 et 70 0/0.

Oxydation du chlorocyclohexylbenzène. — Quelques grammes de l'huile sont versés dans une solution de bichromate de potassium. En agitant, on ajoute de l'acide sulfurique concentré. On chauffe environ une demi-heure et dilue. Le produit d'oxydation précipite. On purifie l'acide ainsi obtenu par l'intermédiaire de son sel de sodium. L'acide est finalement recristallisé dans un mélange éther-alcool. F. 236° (F. d'un échantillon d'acide *p*-chlorobenzoïque : 237° ;

F. du mélange: 237°). Le produit de condensation du cyclohexène avec le chlorobenzène est donc le parachlorocyclohexylbenzène.

Magnésien. — Nous avons essayé de faire réagir ce dérivé chloré sur le magnésium, mais, comme on pouvait le craindre, le chlorobenzène ne donnant lui-même que très difficilement un magnésien, ces essais n'ont pas donné de résultats.

Parabromocyclohexylbenzène. — En effectuant une réaction analogue à l'aide du bromobenzène nous avons obtenu un produit de condensation qui, distillé dans le vide, nous a fourni :

- 1° Du bromobenzène ;
- 2° Une huile bouillant sous 16 mm. entre 140 et 150° :
- 3° Des produits de condensation plus avancée passant de 150 à 210°.

La fraction 140-150°, après redistillation, fournit une huile passant à point constant ; Eb_{16} : 146°.

Dosage de brome : $C_{12}H_{15}Br$ Calc. Br 33,43 Tr. Br 33,2
 RM. $d_{19} = 1,299$; $n_D^{19} = 1,5605$; RM. Calc. 59,58 Tr. 60,0

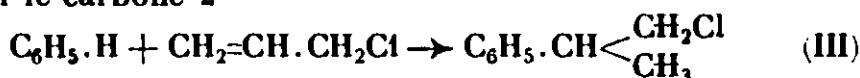
Rendement : 50 à 60 0/0.

Magnésien. — Contrairement au dérivé chloré, ce bromocyclohexylbenzène réagit avec le magnésium. Le magnésien formé a été traité par l'anhydride carbonique. Après décomposition par l'eau glacée, nous avons recueilli un composé acide que nous avons purifié par le traitement habituel à la soude à 10 0/0. L'acide ainsi traité cristallise, mais il est encore impur. C'est une masse jaunâtre qui fond aux environ de 100°. Après deux recristallisations dans l'éther, nous l'avons obtenu sous forme de cristaux blancs fondant à 200° (appareil de Thiele). Le point de fusion trouvé dans la littérature pour l'acide paracyclohexylbenzoïque est 199° d'après H. A. Mayes et E. E. Turner (13), et 196° d'après O. Neunhoeffer (14). Le magnésien a d'ailleurs été préparé récemment par ce dernier auteur (14 et 15), non pas à partir du parabromocyclohexylbenzène, mais à partir de l'iodure correspondant, obtenu lui-même par une méthode assez laborieuse par l'intermédiaire du dérivé *p*-nitré du phénylcyclohexane. Cet auteur a préparé l'acide *p*-cyclohexylbenzoïque à partir de ce magnésien.

Dans le cas du bromobenzène, comme dans celui du chlorobenzène, la condensation avec le cyclohexène s'est donc effectuée essentiellement en para et c'est de ce composé para qu'est constituée la fraction étudiée de point d'ébullition Eb_{16} : 146°.

Ces deux composés, les parachloro- et parabromocyclohexylbenzène étaient connus. Ils ont été préparés par H. A. Mayes et E. E. Turner (13) en faisant réagir, selon la méthode de Friedel et Crafts, le chlorure de cyclohexyle sur le chloro- ou sur le bromobenzène en présence de chlorure d'aluminium. L'halogène fixé au noyau résiste au chlorure d'aluminium dans les conditions expérimentales où se sont placés ces auteurs. Les rendements obtenus sont d'environ 70 0/0.

ou sur le carbone 2



Une troisième hypothèse doit également être envisagée comme possible ; la suite des réactions indiquées par Nenitzescu et Isacescu se produirait et conduirait au chlorure I.

Le chlorure obtenu peut donc être l'un ou l'autre des trois composés suivants :

- Chloro-2 phényl-1 propane dérivé du *n*-propylbenzène (I)
- Chloro-3 phényl-1 propane — (II)
- Chloro-1 phényl-2 propane dérivé de l'isopropylbenzène (III)

Les constantes physiques trouvées dans la littérature pour ces trois chlorures sont trop voisines et trop imprécises pour permettre la caractérisation certaine du chlorure obtenu. Pour l'identifier, nous l'avons transformé par des réactions simples en des composés cristallisés.

Acide phénylbutanoïques. — Le monochlorophénylpropane résultant de la condensation du benzène avec le chlorure d'allyle donne facilement un magnésien, qui fixe l'anhydride carbonique. Après décomposition par l'eau, on obtient un acide cristallisé. Cet acide purifié par le traitement habituel à la soude à 10 0/0 fond à 38°. Les points de fusion des acides correspondants aux chlorures I, II et III sont respectivement :

Acide benzylpropanoïque ou α méthylhydrocinnamique $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{COOH}$ F : 38°

Acide phényl-4 butanoïque $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ 52°

Acide phényl-3 butanoïque ou β méthylhydrocinnamique $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}.\text{COOH}$ 37 à 40°

Il semble donc qu'on puisse éliminer l'hypothèse II puisque l'acide correspondant au chlorure II fond à une température nettement plus élevée.

Amides phénylbutanoïques. — Nous avons transformé le chlorure en amide, bien qu'avec de très mauvais rendements, en le traitant par le cyanure de potassium. Le nitrile formé, hydrolysé en milieu alcalin, nous a fourni une petite quantité d'un composé cristallisé fondant à 105°. Les amides correspondant aux chlorures I et II fondent respectivement à 108-109° et 84°. J. F. Eijkman (17) indique comme point de fusion de l'amide correspondant au chlorure III, F. 106-107°.

Alcools phénylpropyliques. — Le chlorure obtenu par condensation sulfurique fournit facilement, comme nous l'avons vu, un magnésien. Ce magnésien fixe l'oxygène et en décomposant par l'eau le produit d'addition formé, on a l'alcool phénylpropylique correspondant. Cette réaction, se passant à température assez basse, on est en droit d'espérer qu'au cours de cette transformation il ne se produit aucune transposition. L'alcool phénylpropylique ainsi préparé sera désigné, pour faciliter l'écriture, par le symbole A.

En suivant exactement le mode opératoire indiqué par Nenitzescu et Isacescu, nous avons condensé le benzène et le chlorure d'allyle en présence de chlorure ferrique et nous avons obtenu le chlorure auquel ces auteurs attribuent la formule I. Partant de ce chlorure, nous avons préparé sans difficulté son magnésien qui, fixant l'oxygène, nous a conduit à l'alcool phénylpropylique correspondant. L'alcool obtenu par cette voie sera désigné par le symbole B.

Par les méthodes habituelles connues, nous avons préparé :

1° Le phényl-1-propanol-2 ou alcool phénylpropylique secondaire (I) en faisant réagir l'aldéhyde phényléthylique sur le bromure de méthylmagnésium.

2° Le phényl-2-propanol-1 ou alcool hydratropique (III) en hydrogénant à température ordinaire en présence de nickel réduit l'aldéhyde correspondante.

Nous avons fait ensuite quelques dérivés cristallisés des quatre alcools ainsi préparés, en particulier les phényluréthanes, les phénylthiouréthanes et les paranitrobenzoates.

Phényluréthanes. — Quelques grammes d'alcool sont traités par l'isocyanate de phényle. On ajoute quelques gouttes de pyridine. Il y a échauffement immédiat. Après refroidissement, on obtient une huile visqueuse dont la cristallisation est plus ou moins facile à amorcer. Le produit est recristallisé dans l'hexane ou l'éther de pétrole.

Alcool hydratropique (III) F. 55°. — Dosage d'azote (micro-Kjeldahl.)

$C_{10}H_{11}O_2N$ N Calc. 5,49 Tr. 5,52

Alcool A F. 54°. — Dosage d'azote N Tr. 5,42.

Mélange des phényluréthanes des alcools III et A F. 55°.

Alcool phénylpropylique secondaire (I) F. 90°. — Tiffeneau a indiqué comme point de fusion de ce phényluréthane 91° (18) et 92° (19) et Emde 90° (20). Dosage d'azote N Tr. 5,73.

Alcool B F. 89° Dosage d'azote N Tr. 5,5.

Mélange des phényluréthanes des alcools I et B F. : 90° III et B F. : 41-42°.

Phénylthiouréthanes. — Nous les avons préparés en mélangeant des poids égaux d'alcool et de phénylsénevol et en y ajoutant quelques gouttes de pyridine. Le mélange est chauffé pendant 2 à 3 heures à 130°. La phénylthiouréthane est recristallisée dans l'éther de pétrole. La cristallisation est souvent difficile.

Alcool A F. : 71° (a). — Dosage d'azote $C_{10}H_{11}OSN$ N Calc. 5,17 Tr. 5,28.

Alcool B F. : 84°. — Dosage d'azote N Tr. 5,4.

(a) Dans la littérature on trouve comme point de fusion du phénylthiouréthane de l'alcool hydratropique 156° (21). Au mémoire original les détails expérimentaux et l'analyse manquent. Ce chiffre nous apparaît comme anormal. Comme l'a montré W. R. Kirner (22) les points de fusion des phényluréthanes des alcools aromatiques vont en décroissant à mesure que la chaîne s'allonge. Par analogie, il semble qu'il doive en être de même des phénylthiouréthanes. Or la phénylthionréthane de l'alcool benzylique fond à 82°. D'autre part, on peut noter que le phénylsénevol, par hydratation, donne la diphenylthiourée qui fond à 158° 0/0 d'azote pour la diphenylthiourée ; N calc. pour $C_{12}H_{11}ON$, : 12,28°.

Paranitrobenzoates.— Nous avons chauffé au B.-M. des quantités équimoléculaires d'alcool et de chlorure de *p*-nitrobenzoyle. Il est utile de prolonger le chauffage et d'enlever par l'action du vide l'acide chlorhydrique formé. Les recristallisations ont été faites dans l'hexane ou l'éther de pétrole.

Alcool III F. : 66°. — J. B. Cohen, J. Marshall et H. E. Woodmann (21) donnent comme point de fusion 65°.

Alcool A F. : 66°. — Dosage d'azote (Dumas) $C_{10}H_{10}O_2N$ N Calc. 4,91 Tr. 4,95.

Mélange des *p*-nitrobenzoates des alcools III et A F. : 66°.

Alcool I F. : 60°.

Alcool B F. : 61°.

Mélange des *p*-nitrobenzoates des alcools I et B. F. 60°.

Mélange des *p*-nitrobenzoates des alcools A et B. F. de 45 à 60°.

On peut rassembler ces résultats dans le tableau suivant :

	A	III	A + III	B	I	B + I
Phényluréthanes.....	<u>54</u>	<u>55</u>	<u>55</u>	<u>89</u>	<u>90</u>	<u>90</u>
Phénylthiouréthanes.....	<u>71</u>			<u>84</u>		
Paranitrobenzoates.....	<u>66</u>	<u>66</u>	<u>66</u>	<u>61</u>	<u>60</u>	<u>60</u>

(Les chiffres soulignés correspondent à des composés nouveaux).

Le chlorure préparé par condensation du benzène et du chlorure d'allyle en présence d'acide sulfurique est donc l'éther chlorhydrique de l'alcool hydratropique; c'est le chloro-1-phényl-2-propane ou β -chloroisopropylbenzène : $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$. Au contraire, lorsqu'on emploie comme agent de condensation le chlorure ferrique, c'est le chloro-2-phényl-1-propane, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$, qui se forme comme l'avaient indiqué Nenitzescu et Isacescu.

Ces résultats montrent les orientations différentes que peut prendre la condensation du chlorure d'allyle avec le benzène selon qu'elle est effectuée à l'aide d'acide sulfurique ou à l'aide de chlorure ferrique.

D'autre part, cette condensation nous permet de préparer très facilement, à partir de matières premières peu coûteuses et avec des rendements acceptables (rendements qui pourraient peut être, pensons-nous, être encore améliorés) deux alcools phénylpropyliques isomères : le phényl-1-propanol-2 ou méthylbenzylcarbinol et le phényl-2-propanol-1 ou alcool hydratropique.

Condensation du benzène avec le bromure d'allyle.

En effectuant cette condensation à l'aide de l'acide sulfurique dans les conditions indiquées précédemment, nous avons obtenu une huile dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$E_{b_{18}} : 106^\circ; \quad d_{49} = 1,314; \quad n_D^{20} = 1,5485$$

Dosage de brome : $C_9H_{11}Br$ Calc. Br 40,14 Tr. Br. 39,9.

RM. Calc. 47,94 Tr. 48,15

C'est le bromo-1-phényl-2-propane, $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Br$. Ce composé a été préparé par J. B. Cohen, J. Marshall et H. E. Woodmann (21) à partir de l'alcool hydratropique.

Condensation du toluène avec le chlorure d'allyle.

Nous n'avons fait que peu d'essais avec les homologues du benzène, mais il semble que la réaction soit applicable à certains d'entre eux. C'est ainsi que le toluène donne comme produit de condensation avec le chlorure d'allyle en présence d'acide sulfurique une huile distillant sous 16 mm. à 105° et de $n_D^{20} = 1,523$. Ce composé est vraisemblablement un *p*-méthyl- β -chloroisopropylbenzène.

Dans nos premiers essais de condensation de benzène avec les halogénures d'allyle, nous avons obtenu des rendements assez mauvais, qui ne dépassaient pas 20 0/0, pour la fraction correspondant au monochloroisopropylbenzène et passant dans un intervalle de quelques degrés. Outre ce produit, nous obtenions des quantités notables d'une fraction correspondant à des dichlorodisopropylbenzènes. Enfin il se produisait toujours une quantité importante de produits visqueux, à aspect de caoutchouc, incristallisables et se décomposant à la distillation. En utilisant l'acide sulfurique à 10 0/0 d'oiéum, en employant un excès de carbure aromatique par rapport au bromure d'allyle et en entraînant directement le produit de condensation par la vapeur d'eau sans le neutraliser auparavant par la soude, nous avons réussi à améliorer sensiblement le rendement et nous avons pu obtenir jusqu'à 40 0/0 de la fraction correspondant au dérivé monobromé.

Préparation de dérivés aromatiques dihalogénés contenant l'un des halogènes dans la chaîne et l'autre dans le noyau.

Pour préparer des composés de ce type il suffit de condenser en présence d'acide sulfurique concentré un carbure aromatique halogéné avec un dérivé éthylénique halogéné.

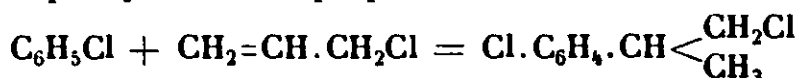
Dichloroisopropylbenzène. — En condensant le chlorobenzène avec le chlorure d'allyle, on obtient une huile dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$E_{b_{10}} : 117^{\circ} ; \quad d_{21}^{21} = 1,185 ; \quad n_D^{21} = 1,538 ;$$

$$\text{Dosage de chlore : } C_6H_5Cl_2 \quad \text{Calc. Cl } 37,5 \quad \text{Tr. Cl } 37,65$$

$$\text{RM. Calc. } 49,9 \quad \text{Tr. } 49,9$$

Par analogie avec le β -chloroisopropylbenzène dont nous avons établi la constitution, nous considérons ce composé comme étant le *p*-chlorophényl-2-chloro-1-propane :



Chlorobromoisopropylbenzène. — En condensant le bromobenzène avec le chlorure d'allyle, nous avons obtenu un composé dont les caractéristiques sont les suivantes :

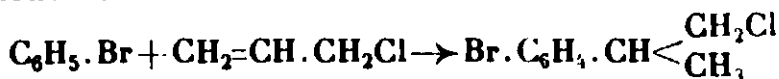
$$E_{b_{13}} : 134-135^{\circ} \quad d_{21}^{21} 1,416 ; \quad n_D^{21} = 1,558$$

$$\text{Dosage chlore + brome (par la méthode pondérale aux halogénures d'Ag)}$$

$$C_6H_5ClBr \quad \text{Calc. Cl + Br } 49,4 \quad \text{Tr } 49,1$$

Dosage de chlore et de brome (par la méthode électrométrique)				
C_6H_5ClBr	Calc.	Cl 15,2	Br 34,2	Tr. Cl 15,3 Br 33,0
	RM.	Calc.	52,8	Tr. 53,2

La réaction est la suivante :



L'ensemble de ces résultats montre que l'acide sulfurique peut être utilisé comme agents d'alcoylation pour la préparation d'un certain nombre de dérivés halogénés aromatiques :

On peut obtenir ainsi des dérivés possédant l'halogène dans le noyau tels que le chloro- ou le bromo-phényl-cyclohexane. Il suffit pour cela d'alcoyler les dérivés halogénés du benzène par un carbure éthylénique tel que le cyclohexène. La condensation s'effectue alors en para. L'acide sulfurique permet également de préparer des dérivés halogénés possédant l'halogène dans la chaîne latérale. Nous avons pu ainsi alcoyler le benzène et ses dérivés halogénés à l'aide d'halogénures d'allyle, ce qui nous a conduit à des dérivés halogénés de l'isopropylbenzène portant un halogène au carbone I de la chaîne propane.

En se servant de chlorure d'aluminium, on peut atteindre, à partir des éthers chlorhydriques des alcools, les dérivés halogénés aromatiques possédant l'halogène dans le noyau, mais on ne peut songer à préparer des dérivés contenant un halogène dans la chaîne latérale. Ce catalyseur, trop actif, réagirait aussitôt avec cet halogène, pour conduire à des produits plus complexes.

Avec le chlorure ferrique, qui tout en étant du type chlorure d'aluminium a une action plus douce, on peut obtenir dans certains cas des carbures à chaîne latérale halogénée, mais la réaction est alors orientée d'une façon toute différente. Dans le cas de la condensation du benzène avec le chlorure d'allyle, nous avons comparé l'action catalytique de l'acide sulfurique et du chlorure ferrique. Si l'on utilise l'acide sulfurique comme agent de condensation, on obtient le phényl-2-chloro-1-propane. Au contraire, si l'on s'adresse au chlorure ferrique on obtient le phényl-1-chloro-2-propane à côté du diphenyl-1.2-propane qui est le produit principal de la réaction, comme l'avaient déjà indiqué Nenitzescu et Isacescu.

Ces dérivés halogénés aromatiques, de préparations très facile grâce à l'acide sulfurique, donnent sans difficulté des magnésiens ce qui nous a permis de préparer, d'une part l'alcool hydratropique, d'autre part quelques acides aromatiques tels que l'acide paracyclohexylbenzoïque et l'acide β -méthylhydrocinnamique.

(Laboratoire de Chimie Organique
de la Faculté des Sciences de Strasbourg.)

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. BALSOHN, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1879, 31, 540.
- (2) E. E. REID et C. H. MILLIGAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1922, 44, 206. — E. E. REID et T. M. BERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 3142.

- (3) D. BODROUX, C. R. du Congrès des Soc. savantes, Poitiers, 1926, *Sciences*, p. 169; *Ann. Chim.* (10), 1929, 11, 511.
- (4) F. HOFMANN et C. WULFF, E. P. 307802, *C. Chemisches Zentralblatt*, 1929, 2, 2101.
- (5) F. J. SOWA, H. D. HINTON et J. A. NIEUWLAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3694.
- (6) A. BROCHET, C. R., 1893, 117, 115 et 235.
- (7) R. TRUFFAULT, Thèse de doctorat, Strasbourg. 1933, *Bull. Soc. Chim* (5), 1934, 1, 391.
- (8) B. W. MALISHEV, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 883.
- (9) V. N. IPATIEFF, H. PINES et I. KOMAREWSKI, *Ind. Eng. Chem.*, 1936 28, 222.
- (10) R. TRUFFAULT, C. R., 1936, 202, 1286.
- (11) S. S. NAMETKIN et J. S. POKROWSKAIA, *J. Chim. gén. Russe*, 1937, 7, 69, 962; *C. Chemisches Zentralblatt*, 1937, 2, 1569.
- (12) V. N. IPATIEFF et B. B. CORSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 645.
- (13) H. A. MAYES et E. E. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 500.
- (14) O. NEUNHOEFFER, *J. prakt. Chem.*, 1932, 133, 95.
- (15) O. NEUNHOEFFER, *Ann.*, 1936, 525, 58.
- (16) C. D. NENITZESCU et D. A. ISACESCU, *Ber.*, 1933, 56, 1100.
- (17) J. F. EIJKMAN, *Ch. Weekblad.*, 1908, 5, 655.
- (18) TIFFENEAU, *Ann. Chim.* (8), 1907, 10, 356.
- (19) TIFFENEAU et FOURNEAU, C. R., 1908, 148, 699.
- (20) H. EMDE et E. RUNNE, *Arch. d. Pharm.*, 1911, 249, 363.
- (21) J. B. COHEN, J. MARSHALL et H. E. WOODMANN, *J. Chem. Soc.*, 1915, 107, 899.
- (22) W. R. KIRNER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48, 1141.

**N° 77. — 2-Amino-5-sulfo-pyridine et quelques dérivés ;
par M. A. TCHITCHIBABINE et M. VIALATOUT.**

(23.1.1939.)

La parution du mémoire de Nägeli, Kündig et Brandenburg « 2-Aminopyridin-5-sulfonsäureamid und einige Abkömmeinge » (1) nous engage à faire cette publication sur le même sujet dont nous nous occupons depuis un an. De même que les auteurs nommés ci-dessus nous avons obtenu la 2-amino-pyridine-5 sulfamide et une série de ses dérivés, quelques-uns décrits par les auteurs suisses, d'autres non cités.

Nous publions quelques détails sur la synthèse de l'aminopyridine-sulfamide et la description de l'obtention de deux dérivés non obtenus par les auteurs suisses.

La 2-aminopyridine-5-sulfamide a été obtenue par la même méthode qui est décrite par les auteurs suisses avec quelques modifications de détail.

La sulfonation de l' α -aminopyridine effectuée pour la première fois par Tchitchibabine et Tiashelova (2) a été faite non par le monohydrate d'acide sulfurique en présence de poudre d'aluminium

(1) *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1746.

(2) TCHITCHIBABINE et TIASHILOVA, *J. Chim. Phys. Russe*, 1920, 50, 495; *Chem. Zbl.*, 1923, 3, 1021.

comme catalyseur, mais avec l'oléum à 20 0/0 sans catalyseur. Les rendements sont meilleurs que ceux des auteurs suisses (60 0/0), ils n'ont jamais été inférieurs à 70 0/0 et très souvent atteignent 75 0/0 et même 80 0/0.

80 g. d' α -aminopyridine sont ajoutés par petites portions à 320 g. d'oléum à 20 0/0. Le ballon, muni d'un réfrigérant est chauffé 16 heures à 140-145° au bain d'huile. Après refroidissement, on verse dans 200 g. de glace finement pilée que l'on refroidit extérieurement par un mélange glace sel. On abandonne 2 heures, puis on essore sur toile. On remet le produit en suspension dans 200 cm³ d'eau glacée, on agite fortement et on essore à nouveau. On lave ensuite avec 200 cm³ d'alcool. Le produit est séché dans le vide au bain-marie; on obtient 104 g. (70 0/0 de la théorie) de 2-amino-5-sulfo-pyridine blanc.

La solution sulfurique et les eaux de lavage sont étendues à 1.000 cm³, on neutralise 200 g. d'acide sulfurique par de la baryte. On porte à ébullition et on essore. On lave le précipité de SO₄Ba avec 500 cm³ d'eau bouillante et on évapore les 1.500 cm³ de solution au B.-M., on réduit à 200 cm³, on laisse refroidir et on récupère 9 g. (5 0/0 de la théorie) d' α -amino-5-sulfo-pyridine.

L'obtention de l'oxy-sulfo-pyridine, par la méthode de Tchitchibabine et Tiashelova (*loc. cit.*) a lieu en milieu sulfurique. Les rendements sont les mêmes que ceux des auteurs suisses opérant en milieu chlorhydrique. Nous constaterons seulement que l'acide 2-oxy-pyridine-5-sulfonique est une substance presque blanche et non fortement colorée en jaune comme la décrivent les auteurs suisses.

La chloruration par le Cl₃P, la préparation de la chloropyridine sulfamide ont été faites d'après la méthode de Râth (3). Enfin, le remplacement du Cl par l'amino a toujours été effectué en présence de SO₄Cu comme catalyseur en chauffant à 140-150° (les auteurs suisses indiquent 120-160°) avec des quantités d'ammoniaque quatre fois plus faibles que celles des auteurs suisses. Les rendements en aminosulfamide sont les mêmes que ceux cités dans leur publication.

Nous avons opéré en tube scellé et en autoclave sans trouver de grandes différences dans les rendements qu'ont trouvés ces auteurs suisses.

100 g. de 2-chloro-pyridine-5-sulfamide en présence de 270 g. d'ammoniaque à 22° B et 9 g. de SO₄Cu sont chauffés 4 heures en autoclave à 145°. La pression monte rapidement à 9 atm. puis redescend à 6 atm. en l'espace d'une heure environ,

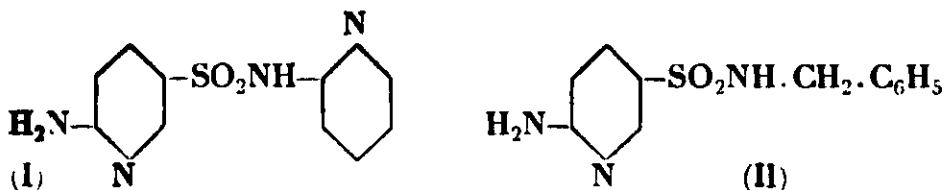
Le contenu de l'autoclave encore chaud (70°) est versé dans une capsule. On lave avec 50 cm³ d'eau bouillante et on refroidit l'ensemble par un mélange glace sel. Après cristallisation, on essore et on recristallise le produit dans 500 cm³ d'eau. On obtient 118 g. d'aminopyridine sulfamide ce qui nous fait un rendement de 73 0/0 de la théorie au lieu de 65 0/0 indiqué par les auteurs suisses.

(3) RÂTH, *Lieb. Ann.*, 1931, 487, 105.

La 2-aminopyridine-5-sulfamide se présente sous forme de belles aiguilles blanches fondant à 174-175°, de solubilité 1 0/0 dans l'eau.

$C_5H_7O_2N_2S$	Calculé	C 34,68	H 4,04	N 24,28
	Trouvé	34,64	3,96	24,37

Des dérivés non obtenus par les auteurs suisses, nous décrirons l'obtention de deux produits :



La 2-aminopyridine-5-sulfonyl-2-aminopyridine I et la 2-aminopyridine-5-sulfonyl-benzylamide II.

2-Chloro-pyridine-5-sulfonyl-2-aminopyridine.

10 g. de chloropyridine-sulfochlorure sont ajoutés par portions à 9 g. d' α -aminopyridine, on remue l'ensemble constamment. On observe un échauffement, l'ensemble devient très pâteux, puis solide. Après refroidissement, on traite avec 20 cm³ d'eau ; on obtient une poudre jaune crème. On essore, lave avec 20 cm³ eau, puis avec 10 cm³ d'alcool et 10 cm³ d'éther. On obtient 11 g. de produit sec, soit un rendement de 86 0/0 de la théorie.

On recristallise dans 300 cm³ d'eau bouillante, on obtient 10 g. de produit cristallisé.

$C_{10}H_8O_2N_3ClS$	Calculé	C 44,52	H 2,96	Trouvé	C 44,33	H 3,12
----------------------	---------	---------	--------	--------	---------	--------

2-Aminopyridine-5-sulfonyl-2-aminopyridine.

10 g. de composé chloré sont chauffés en tube scellé en présence de 1 g. d'iodure de sodium et 20 cm³ d'ammoniaque 22° B, 8 heures à 180-190°. On recueille dans un Erlenmeyer, chasse l'ammoniac et cristallise dans 200 cm³ d'eau. On obtient 7 g. de produit soit un rendement de 76 0/0 de la théorie. Le produit fond vers 195°.

$C_{10}H_{10}O_2N_4S$	Calculé	C 48	H 4	Trouvé	C 47,71	H 4,15
-----------------------	---------	------	-----	--------	---------	--------

2-Chloro-pyridine-5-sulfonyl-benzylamide.

A 5 g. de benzylamine on ajoute par petites portions 5 g. de chloropyridine-sulfochlorure. On laisse au bain-marie une heure, on reprend par l'eau après refroidissement. On essore, le produit est recristallisé dans l'alcool dilué (50 cm³ alcool, 30 cm³ eau). On obtient 5 g. de produit cristallisé soit un rendement de 75 0/0 de la théorie.

2-Aminopyridine-5-sulfonyl-benzylamide.

5 g. de produit chloré sont placés en tube scellé avec 15 cm³ d'ammoniaque à 22° B et 1 g. de SO₄Cu. On chauffe 8 heures à 160-170° On transvase dans un becher, laisse refroidir et essore.

On recristallise dans l'eau, on obtient 3,5 g, de produit F. 142° soit un rendement de 75 0/0 de la théorie.

C₁₃H₁₃O₂N₂S Calculé C 54,75 H 4,94 Trouvé C 53,84 H 4,71

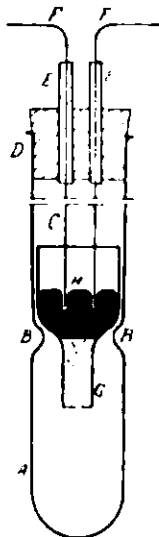
N° 78. — Note de laboratoire. Dispositif de protection pour appareils de chauffage électrique à température constante ; par F. TARADOIRE.

(7.1.1939.)

Les étuves et thermostats pour le chauffage à température constante possèdent toujours un régulateur et parfois un relais qui sont susceptibles de provoquer un échauffement anormal par suite de leur fonctionnement défectueux. Ceci, pouvant provoquer l'altération ou la destruction des corps chauffés, il est nécessaire d'utiliser un dispositif limitant l'échauffement de l'enceinte, à quelques degrés au-dessus de la température à maintenir.

L'appareil représenté, d'une réalisation facile et d'un encombrement réduit, assure la coupure de la totalité du courant de chauffage dès que la température dangereuse est atteinte.

Il est constitué par un tube A (de 18 à 20 mm. de diamètre) présentant en B un étranglement, destiné à soutenir un tube court C prolongé vers le bas par une partie G de plus faible diamètre. Un bouchon de caoutchouc D, fixé sur A, est traversé par les tubes de verre EE' servant de gaines isolantes aux tiges métalliques FF' amenant le courant ; le circuit est fermé en H par une masse de matière conductrice : mercure ou alliage métallique.



Lorsque la température à ne pas dépasser est supérieure à 70° on peut après avoir bouché le tube C à sa base, couler en H et G un alliage fusible convenablement choisi (alliage Darcet, Wood ou Lipowitz); pour introduire ensuite les tiges FF' dans la masse solidifiée, il suffit de chauffer leur extrémité puis de la plonger dans l'alliage.

Aux températures inférieures à 70°, on peut disposer en H du mercure soutenu par un bouchon G de matière fusible à la température choisie : sel minéral hydraté ou matière organique, présentant un point de fusion net; dans ce cas, par suite de la présence du mercure les tiges doivent être en fer. On peut fondre directement en G la matière organique ou encore la comprimer dans le tube, entre deux tiges métalliques ayant un diamètre légèrement inférieur à celui-ci. Cette compression est à recommander avec les sels hydratés.

Dès que la température de fusion est atteinte, le mercure ou l'alliage s'écoulent et le courant est interrompu. La température de fusion exacte du corps ou de l'alliage choisi, peut d'ailleurs être déterminée en employant l'appareil lui-même, chauffé dans un bain d'huile.

En utilisant dans un thermostat à air, réglé à 20°, du mercure soutenu par un bouchon de chlorure de calcium cristallisé ($\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, F. 29°) nous avons reconnu nécessaire de placer au fond du tube A quelques fragments de chlorure de calcium desséché.

Lorsque la température risque d'altérer le caoutchouc, il faut employer un tube présentant entre B et D une longueur suffisante pour que le bouchon D se trouve placé en dehors de l'appareil de chauffage. En intercalant entre F et F' une lampe à bas voltage ou une sonnerie, en série avec une résistance convenable, on réalise un montage fonctionnant comme avertisseur, lorsque le courant se trouve coupé.

Ce dispositif établi pour le chauffage électrique, peut être modifié en vue de son adaptation pour le chauffage au gaz; on peut, par exemple, faire arriver le courant gazeux par le fond du tube A, lequel se trouvera obturé par le mercure ou l'alliage fondu, quand la température limite sera dépassée.

N° 79. — Note de laboratoire. — Les cétones de l'essence de vétyver; par MM. Sébastien SABETAY et Lucien TRABAUD.

(27.1.1939.)

Au cours de travaux de contrôle effectués pendant plusieurs années, nous avons remarqué que toutes les essences de vétyver (Bourbon, Java) contenaient des quantités importantes de dérivés carbonylés (environ 12-13 0/0 calculé en $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$), dosables par oximation à froid, d'après le procédé de Vandoni-Desseigne modifié

par S. Sabetay (1). Ces teneurs élevées justifiaient le dosage des cétones lors du contrôle analytique des essences de vétyver, bien que cela ne soit mentionné dans aucun ouvrage traitant de l'analyse des essences. Ces dérivés carbonylés se retrouvent également dans les vétyvérols commerciaux (obtenus par simple rectification de l'essence de vétyver) et dans les acétates de vétyvéryle commerciaux (obtenus par acétylation de l'essence de vétyver suivie d'une simple rectification). Comme ils sont aptes à jouer un certain rôle dans l'odeur des essences de vétyver et de ses dérivés, nous avons pensé que leur isolement serait intéressant à plus d'un point de vue.

Si la composition de l'essence de vétyver est approximativement connue, la structure de ses constituants principaux est absolument inconnue. Les vétyvérols ou vétyvérols, $C_{15}H_{24}O$ qui constituent environ 60 0/0 de l'essence de vétyver, seraient, d'après certains auteurs, des alcools primaires, et selon d'autres des mélanges d'alcools primaires et tertiaires. Les aldéhydes correspondants, les vétyvéral, qui *a priori* ne semblent pas être contenus dans l'essence de vétyver, sont inconnus. Quant à la présence des cétones (vétyrones ou vétyvérones), les avis sont partagés. D'après un brevet déjà ancien de Franz Fritzsche et Cie (2), l'essence de vétyver contient des cétones à odeur agréable, qu'on peut isoler sous forme de semicarbazones, lesquelles décomposées par des acides conduisent à la vétyrone (vétyvérone). Celle-ci serait un mélange de plusieurs isomères, $d_{15} = 0,990$, $Eb_{10} : 149-154^{\circ}$. Elle est optiquement inactive et possède la formule $C_{13}H_{22}O$. Ni la semicarbazone, ni l'oxime n'ont pu être obtenues à l'état cristallisé. Notons que ce résultat s'oppose à la conclusion de Gildemeister (3) : « Ketone, die von keinem späteren Untersucher beobachtet worden sind ». Comme on le verra par la suite, ces cétones existent bel et bien dans l'essence de vétyver.

En possession d'essences d'origine certaine, nous avons isolé ces fractions carbonylées au moyen du réactif de Girard et Sandulesco (4). Disons tout de suite que les essences commerciales loyales se sont comportées toutes de la même façon. Le mode opératoire a été celui qu'indiquent les auteurs, sauf que nous avons opéré parfois dans un milieu deux fois plus concentré.

Voici le mode opératoire pour une prise d'essai de 100 g. d'essence de vétyver (dans d'autres essais nous avons traité jusqu'à 500 g.) :

On chauffe à reflux au B.-M. pendant 1 heure, 100 g. d'essence de vétyver Bourbon avec 300 cm³ d'alcool à 96°, 30 g. d'acide acétique cristallisable et 15 g. de réactif P. Après refroidissement on verse le contenu du ballon dans un décanteur où l'on a déjà mis 1,4 litre, $H_2O + 0,600$ kg. de glace pilée. On ajoute de la lessive de soude (40 g. environ) de façon à neutraliser les 9/10 de l'acide acétique (vérifier l'acidité du milieu) et épuise à plusieurs reprises à l'éther (ou éther de pétrole). La couche aqueuse est traitée ensuite,

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim. France*, (5), 1938, 5, 1419.

(2) FRANZ FRITZSCHE et Cie, Brevet allemand n° 142415, du 2 février 1902.

(3) E. GILDEMEISTER, *Die etherischen Oele*, 1929, 2, 331.

(4) A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 1095.

en vue de décomposer le complexe bétainique, par 160 cm³ de ClH concentré. On abandonne une heure; au bout de ce temps, la couche aqueuse devient trouble. On épuise à plusieurs reprises à l'éther; l'éther est lavé avec une solution de CO₃Na₂ à 5 0/0, et à l'eau distillée, jusqu'à neutralité, puis on le chasse au B.-M. Le résidu abandonné par l'éther est ramené dans un ballon taré et les restes d'éther chassés, à la fin sous vide, en chauffant vers 50-70° jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 13,6 0/0 de fraction cétonique brute possédant les constantes $n_D^{20} = 1,5353$, $d_{15} = 1,0046$, $IA = 0$, $IE = 0$, coloration violacée avec Br acétique; vétyvérone (C₁₅H₂₂O) (par oximation à froid, en présence de CO₃Ca) 78,9 0/0 (1,5605 g. → 11,30 cm³ HOK $n/2$). A titre documentaire, voici les constantes et le rendement d'autres extractions faites au réactif P au cours desquelles nous avons opéré soit sur des quantités plus importantes d'essence, soit en milieu plus concentré que ne l'indiquent Girard et Sandulesco. Dans ces derniers cas, les fractions cétoniques brutes contiennent plus ou moins d'esters.

a) 250 g. vétyver, 300 cm³ alcool, 7,5 g. acide acétique, 38 g. réactif P. Rendement 12,4 0/0 en fraction cétonique brute, aux constantes $n_D^{20} = 1,5329$, $d_{15} = 1,1013$, $\alpha(1 \text{ dm}) = +60^{\circ}20'$, $IA = 0$, $IE = 49,1$.

b) 500 g. vétyver Bourbon, 1,5 litre d'alcool, 75 g. d'acide acétique, 75 g. de réactif P; rendement 11,6 0/0 de fraction cétonique brute; constantes $n_D^{20} = 1,5319$, $d_{15} = 1,0038$, $\alpha(1 \text{ dm}) = +71^{\circ}20'$, $IA = 0$, $IE = 11,6$; vétyvérone 84,8 0/0 (1,400 g. → 10,90 cm³ HOK $n/2$).

La fraction cétonique brute a été distillée sous vide. Les fractions de tête ont été négligées. La fraction principale Eb₁₄: 138-148° a été transformée en semicarbazone de la façon suivante:

20 g. de vétyvérone brute + 20 g. de chlorhydrate de semicarbazide + 20 g. d'acétate de K sont chauffés au B.-M. pendant 1/2 h. avec 100 cm³ d'alcool à 96° + 100 cm³ H₂O. On abandonne de 10 à 14 jours à froid. Il se dépose d'abord une masse huileuse parsemée de cristaux qui devient de plus en plus dure et qu'on écrase de temps en temps. Au bout de 14 jours on essore, on lave bien à l'alcool dilué et on sèche sur une assiette poreuse. On obtient 21 g. de semicarbazone brute. Les eaux-mères traitées par l'eau, déposaient une huile non cristallisable. La semicarbazone a été recristallisée à plusieurs reprises dans l'alcool aqueux; le point de fusion s'est fixé à 210° (Maq.).

La régénération de la vétyvérone se fait en entraînant, à la vapeur d'eau, une suspension de semicarbazone dans l'acide sulfurique à 15-20 0/0. L'entraînement est très long et exige une grande quantité d'eau. Après épuisement, à l'éther, des eaux d'entraînement, on chasse l'éther et distille dans le vide. On obtient des têtes Eb₁₂: < 142° à odeur camphrée, qui n'ont pas été étudiées et une fraction principale (5 g.), Eb₁₂: 142-150°, possédant les constantes $n_D^{20} = 1,5252$, $d_{15} = 1,002$, $\alpha(1 \text{ dm}) = +74^{\circ}$, se colorant en brun rougeâtre avec Cl₃Sb et en violacé avec le brome acétique. Le produit distillé contient (oximation à froid en présence de CO₃Ca) 89,5 0/0 de vétyvérone (calc. en C₁₅H₂₂O) (0,9810 g. → 8,05 cm, HOK $n/2$).

Une essence de vétyver d'autre provenance s'est comportée de la même façon. 20 g. de semicarbazone nous ont donné 5 g. de vétyvérone pure, Eb_{11} : 145-152°, $n_D^{20} = 1,5275$, $d_{15} = 1,0086$, de pouvoir rotatoire plus élevé, $\alpha(1\text{ dm}) = +94^\circ$.

La vétyvérone, régénérée de sa semicarbazone, est un liquide jaunâtre, assez épais, à odeur tenace, irisée, vétyvérée. Elle contribue sûrement à l'odeur de l'essence de vétyver.

analyse a)	4,208 mg.	12,696 mg.	CO_2	tr. C 82,28	calc. pour $C_{15}H_{22}O$	C 82,57	H 10,09
		3,815	$- H_2O$	H 10,14			
b)	3,853 mg.	11,612 mg.	CO_2	tr. C 82,19			
		3,535	$- H_2O$	H 10,26			

La vétyvérone possède donc la formule d'une cétone (*) sesquiterpénique $C_{15}H_{22}O$ et non comme Fritzsche et Cie (*loc. cit.*) l'ont indiqué, $C_{13}H_{22}O$.

L'analyse de la semicarbazone confirme la formule $C_{15}H_{22}O$.

a)	4,315 mg.	0,588 cm ³	N	p 721 mm.	T = 20,5	tr. N 15,04	Calc. pour $C_{15}H_{22}N_2O$	N 15,3
b)	3,923	0,5282		p 721	T = 19	tr. N 14,93		

Le traitement au réactif de Girard et Sandulesco de l'essence de vétyver Java nous a donné (prise d'essai 1 kg.) environ 13 0/0 de fraction cétonique brute, donnant une semicarbazone fondant à 210° (Maq.) comme celle obtenue à partir de la vétyvérone de l'essence de vétyver Bourbon. Le produit brut, distillé sous vide, nous a donné quelques têtes Eb_{16} : 135-150° et une fraction principale Eb_{20} : 150-155°, dont nous avons déterminé les indices qui sont: $n_D^{20} = 1,5355$, $d_{15} = 1,0001$, $\alpha(1\text{ dm}) = +80^\circ 40'$.

Les aldéhydes correspondant au vétyvérol sont inconnus. En oxydant par le mélange chromique (60 g. bichromate, 50 g. SO_4H_2 , 300 g. H_2O) 45 g. de vétyvérol exempt de vétyvérone nous avons obtenu, après un pénible traitement à l'éther, 12 g. de vétyvéral brut, à odeur d'encens, Eb_{10} : 138-145°, $n_D^{20} = 1,5132$, $d_{15} = 1,003$, $\alpha(1\text{ dm}) = +40^\circ 55'$, titrant par oximation 64,1 0/0 de vétyvéral $C_{15}H_{22}O$ (1,4610 g. $\rightarrow$ 8,6 cm³ HOK $n/2$) et que nous sommes en train de purifier par l'entremise d'un dérivé cristallisé.

Nous avons l'intention d'étudier plus à fond les vétyvérones et les vétyvéraux.

(*) La nature cétonique a été démontrée par réduction au moyen de Na + éthanol. L'alcool obtenu, dosable par acétylation pyridinée, s'est révélé à la tritylation comme secondaire.

BIBLIOGRAPHIE

Gmelina Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Auflage Syst. N° 39. *Seltene Erden* (Terres rares) Verlag Chemie, Berlin, 1938.

Le nouveau fascicule du Gmelin, traite des Terres rares du

Lanthane au Lutecium et en outre de l'Yttrium et du Scandium. Cet ouvrage donne une bibliographie des travaux d'ensemble sur les Terres rares et une vue générale sur les groupes yttriques et cériques. L'historique de la découverte des éléments rares est particulièrement détaillé.

La répartition des Terres rares dans le soleil, les étoiles et les météorites est indiquée pour tous les éléments du groupe. La plus grande partie de cet exposé est consacrée à l'étude quantitative des principaux minéraux qui contiennent les éléments du groupe cérique, du groupe yttrique, ainsi que du Scandium et de l'Yttrium. On trouvera également une revue topographique des minerais des Terres rares dans le monde.

F. TROMBE.

ERRATA

Mémoire N. MAXIM et M^{lle} A. ANDRESCU (mémoire n° 6, de Janvier 1938, p. 55.

Dans les notes en bas de page :

Lire :

(3) BAUER, Z. B., 1909, **2**, 525.

(4) SIMONIS, Z. B., 1909, **2**, 1742.

(8) I. G. SOLDEN, Z. B., 1930, **2**, 999.

Au lieu de :

(3) C. R.,.....

(4) C. R.,.....

(8) C. R.,.....

Mémoire 29, t. 6.

Page 282 : le paragraphe en petits caractères à la fin de la page devrait être placé sous la courbe de la page suivante dont il est la légende.

Page 283, 10^e ligne après la courbe, *lire* : Tableau VIII, *au lieu de* : Tableau IX.

Page 286, 5^e ligne avant le bas de la page, *lire* : Voir page 301, *au lieu de* : 281.

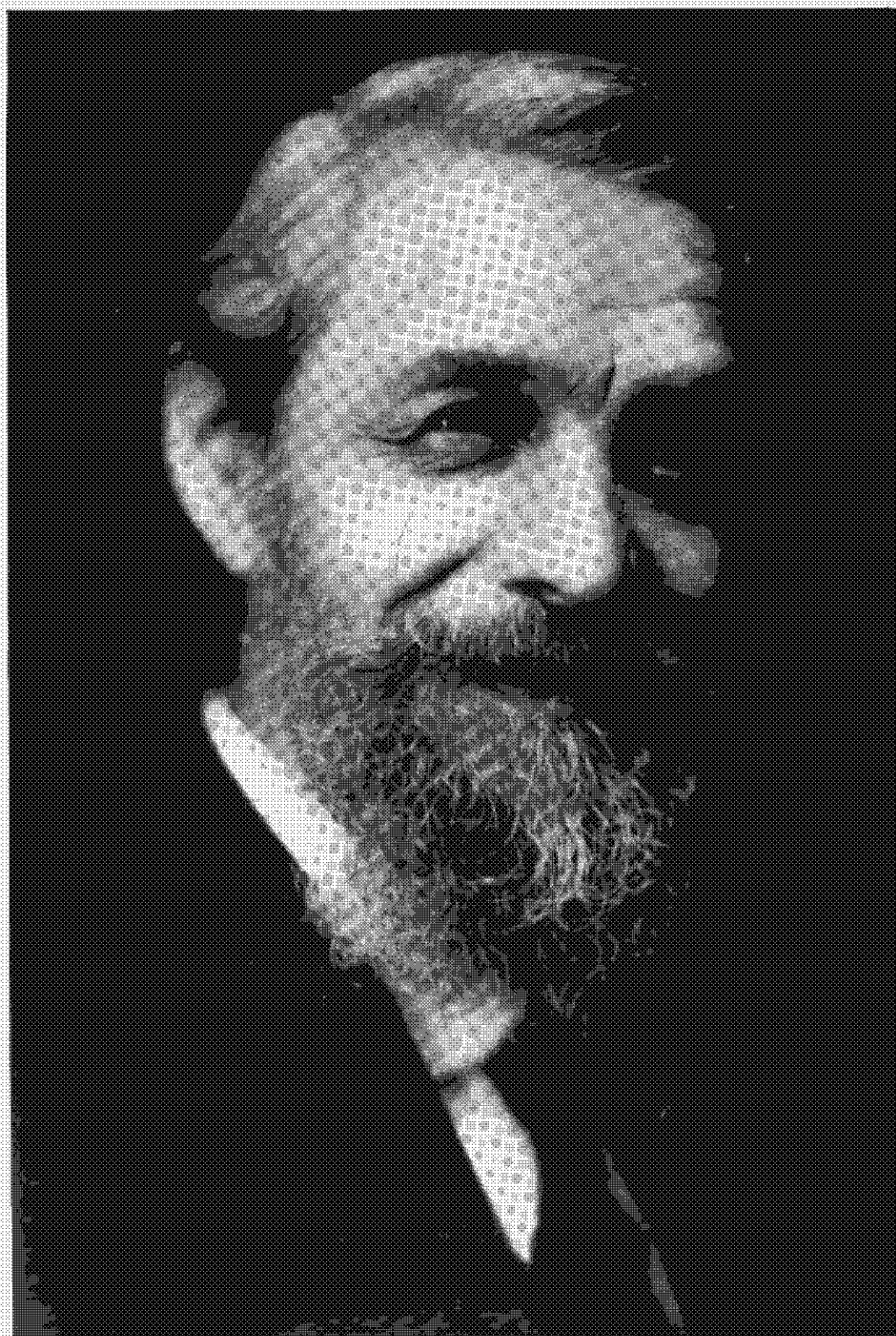
Mémoire 30, t. 6.

Page 295, 5^e ligne après le tableau VI, *lire* : 12 0/0, *au lieu de* : 1,2 0/0.

Mémoire 31, t. 6.

Page 312, 2^e ligne, *lire* : $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$, $\xrightarrow{\quad}$, etc.

Page 315, 27^e ligne, *lire* : l'acide mésitylène-sulfonique est 14.000 fois...



GEORGES URBAIN (1872-1938)

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
GEORGES URBAIN
(1872-1938)

par **M. Le Professeur Paul JOB.**

Le 5 novembre 1938, URBAIN était emporté presque subitement, au moment même où, après une longue convalescence, il semblait avoir repris toute sa merveilleuse activité. Sa disparition est une perte irréparable pour la Science française, dont il était l'un des représentants les plus éminents.

Né le 12 avril 1872, à Paris, il était le fils de Victor URBAIN, ingénieur des Arts et Manufactures et professeur à l'Ecole Lavoisier. Il a dit lui-même tout ce que, au point de vue de sa formation scientifique, artistique et morale, il devait à son père, chimiste de talent et professeur remarquable. Mais l'action paternelle s'exerçait sur un terrain particulièrement favorable, car Georges URBAIN était admirablement doué dans tous les domaines de l'intelligence et de la sensibilité. Il ne semble d'ailleurs pas que ses maîtres du lycée Charlemagne aient soupçonné la valeur de l'enfant rêveur et délicat, qui ne les écoutait que d'une oreille. Cependant, élève à l'Ecole Lavoisier, il fut brillamment reçu à l'Ecole de physique et chimie industrielles, d'où il sortit premier en 1894. En même temps, il passait, en Sorbonne, sa licence ès sciences physiques. Préparateur à l'Ecole de physique et chimie, puis au P. C. N., il entra en 1895 au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences, comme préparateur particulier de Charles Friedel; en même temps, il enseignait la physique et la chimie à l'Ecole alsacienne. C'est à ce moment qu'il entreprit ses premières recherches sur les terres rares, recherches qui devaient le conduire à soutenir sa thèse de doctorat en 1899. Après un séjour de cinq ans dans l'industrie, comme chef du laboratoire des recherches de la Compagnie générale d'électricité, il fut nommé sous-chef de travaux d'électrochimie à l'Ecole de physique et chimie et bientôt après chargé d'un cours de chimie analytique à la Sorbonne. En 1908, il y devenait professeur de Chimie minérale. Vingt ans après, il succédait à André Job dans la chaire de Chimie générale, en même temps qu'il prenait la direction de l'Institut de Chimie. Il avait également, pendant quelques années, professé la Chimie minérale et la Chimie analytique à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

Dès le début de la guerre de 1914, Georges URBAIN avait été appelé à diriger le laboratoire de Chimie de la Section technique de l'artillerie. En 1916, il était nommé membre de l'Inspection des Etudes et Expériences chimiques ; il était, depuis la mort de Charles Moureu, président du Comité scientifique des Poudres et de la Commission des substances explosives.

En 1928, il devint codirecteur de l'Institut de Biologie physico-chimique, qui venait d'être fondé par Edmond de Rothschild. Il était à la tête de la section de Chimie du Palais de la Découverte ; tout récemment, il avait pris la direction du laboratoire de traitements chimiques de Thiais, en voie d'organisation. Il était président de la 2^e section de l'Ecole pratique des Hautes Etudes, directeur du laboratoire de chimie physique et de chimie analytique de l'Institut d'Hydrologie, membre du Comité consultatif de l'enseignement supérieur et du Conseil supérieur de la Recherche scientifique.

Lauréat de la Société d'encouragement pour le développement de l'Industrie nationale en 1902, lauréat de l'Institut en 1905 et 1907, Georges URBAIN obtint le prix La Caze de chimie en 1912 et devint membre de la Section de chimie de l'Académie des Sciences en 1921. Membre correspondant de l'Académie Royale des Sciences de Bruxelles depuis 1919, membre d'honneur de la Société chimique de Londres en 1920, il appartenait à de nombreuses académies et sociétés scientifiques étrangères. Dès 1907, il avait été nommé membre de la Commission internationale des poids atomiques. Il fut président de la Société chimique de France, de la Société de chimie physique, de la Société de minéralogie et de la Société philomatique. Chevalier de la Légion d'honneur au titre militaire en 1918, il était commandeur de cet ordre depuis 1933.

Quelqu'incomplète que soit cette sèche énumération, elle peut donner une idée de l'extraordinaire activité que Georges URBAIN manifestait dans tous les domaines et de la situation de premier plan qu'il occupait, non seulement dans la chimie française, mais dans la science internationale. Toutes les besognes qu'il avait acceptées, parce qu'il pensait ne pas avoir le droit de les refuser, il les a toujours accomplies avec une conscience et une ardeur incomparables ; mais il a bien souvent regretté de ne pouvoir donner libre cours à ses deux passions : la recherche scientifique et la recherche artistique, qui furent les deux pôles de sa vie intérieure.

De santé assez délicate, il avait un ressort extraordinaire. Même souffrant, il conservait une activité intellectuelle véritablement prodigieuse. Seul, ou au milieu de ses élèves ou de ses amis, au laboratoire, comme à sa table de travail, devant son piano ou devant son chevalet, il réfléchissait, raisonnait, imaginait sans cesse, n'ayant de repos que pendant son sommeil. Il était la vie intellectuelle personnifiée, et l'esprit se révolte instinctivement devant l'intolérable contradiction entre l'intensité de cette vie spirituelle et le repos éternel qui lui a brusquement succédé.

Le nom de Georges URBAIN restera attaché à la chimie des terres

rare. Ce sont ses recherches sur les terres rares qui ont fondé sa réputation ; il leur a consacré presque entièrement sa vie scientifique pendant plus de vingt années et n'a cessé de s'y intéresser jusqu'à sa mort.

C'est le hasard d'une expertise qui orienta le jeune chercheur dans un domaine auquel il ne paraissait pas destiné. « J'étais alors très jeune, dit-il lui-même, — à peine 23 ans — et je ne doutais de rien. Assistant de Charles Friedel, je ne savais guère que les rudiments de la chimie organique. Je ne devais pas tarder à me rendre compte de ma témérité, car, après deux ans de travail passés à fractionner un grand nombre de sels organiques de terres rares, je n'avais obtenu aucun résultat appréciable. Je fis ainsi quatre années d'apprentissage, sans autres conseils que ceux que me suggérait mon imagination. »

La question des terres rares se présentait, en effet, à cette époque sous un aspect fort compliqué. « Les méthodes purement chimiques avec Mosander et Marignac — pour ne citer que les plus grands noms — avaient mis en évidence la complexité du groupe (des terres rares et en particulier des terres yttriques), mais n'avaient pu apporter au problème qu'une solution provisoire. L'emploi des méthodes si sensibles de la spectroscopie devait, dans ce domaine de la chimie, ouvrir une ère nouvelle. Mais la sensibilité même de ces méthodes, opposée à l'insuffisance des méthodes chimiques de séparation, hérissait de difficultés le problème à résoudre. Les méthodes spectrales n'avaient pas d'ailleurs le degré de perfection qu'elles ont aujourd'hui, et l'on connaissait mal — et quelquefois pas du tout — les lois auxquelles les phénomènes spectraux sont assujettis... Ce qui caractérise cette époque, c'est surtout l'absence de coordination des efforts des différents chercheurs. Chacun se cantonnait dans certaines techniques chimiques et spectrales, sans trop se soucier des résultats obtenus par l'application des autres techniques. Des caractères spectraux, lignes et bandes de toutes sortes, étaient suivis au cours des fractionnements et, chaque expérimentateur ayant ses préférences, lignes, bandes et éléments chimiques plus ou moins identifiés les uns aux autres, étaient provisoirement désignés par tant de symboles différents, qu'ils défiaient les ressources des alphabets latin et grec... On ne pouvait tirer qu'une conclusion de tant d'observations disparates : il y avait au cœur de la série des terres rares un groupe d'éléments encore inconnus. Malgré les nombreux caractères élémentaires observés, on ne pouvait conclure à un nombre déterminé d'éléments... L'opinion dominante... était que le groupe des terres rares était aux autres éléments ce que la voie lactée est aux étoiles. » Certains même n'étaient pas loin de le considérer comme une nébuleuse irrésoluble et jugeaient inextricable le problème de sa séparation en éléments distincts.

C'est ce problème inextricable, qu'avec un beau courage Georges URBAIN entreprit de résoudre. Il se rendait d'ailleurs fort bien compte des difficultés qu'il avait à surmonter. Elles tenaient à la fois à la nature même des terres rares et à l'imperfection des traitements en usage, mais elles provenaient plus encore de l'insuffi-

sante précision des méthodes générales de travail et du manque de netteté dans la définition expérimentale de l'élément chimique. Le problème se présentait donc sous deux aspects, l'un technique, l'autre logique, et c'est sans doute ce second point de vue qui avait surtout séduit le jeune chimiste pleinement conscient de sa valeur intellectuelle. Ce sont aussi les conclusions générales du travail de Georges URBAIN relatives au principe même de la séparation des terres rares, que je voudrais tout d'abord exposer.

« Les terres yttriques ne peuvent être séparées les unes des autres comme on sépare les éléments usuels. Ceux-ci appartiennent à des familles diverses. Ils diffèrent profondément les uns des autres, et il est on ne peut plus facile de les séparer en utilisant les différentes propriétés chimiques qui permettent de les distinguer si aisément. Les terres yttriques appartiennent à une seule et même famille naturelle. En conséquence, leurs propriétés chimiques sont très voisines les unes des autres. Pendant plus de cinquante ans, on a pris leur mélange pour un seul élément, car les différents corps du groupe sont constamment associés dans leurs minéraux et s'y trouvent sensiblement dans les mêmes proportions relatives. Non seulement leurs propriétés chimiques sont presque identiques, mais encore tous leurs sels sont isomorphes. Ceux qui ont cherché des moyens nouveaux de séparation n'ont pu réaliser que de nouvelles méthodes de fractionnement.

... Le fractionnement est un procédé de séparation qui ne repose sur aucune différence essentielle de propriétés, mais sur des différences d'une propriété commune aux composants d'un mélange... Fractionner ne consiste pas à subdiviser indéfiniment la matière initiale, c'est faire glisser l'ensemble des corps d'un mélange jusqu'à ce qu'ils se succèdent les uns aux autres à l'état pur... Seuls les corps isomorphes peuvent être séparés de la sorte, parce qu'en pratique lorsque deux sels sont isomorphes, le moins soluble ne se dissout pratiquement pas dans la solution saturée du plus soluble, mais lui sert de germe pour une cristallisation spontanée ultérieure ». Il est d'ailleurs nécessaire de suivre ces traitements en déterminant certains caractères qui permettent de reconnaître les différentes terres rares. « Ces caractères sont tantôt qualitatifs, tantôt quantitatifs. Parmi les premiers figurent les spectres... spectres d'étincelle, spectres d'arc, spectres d'absorption, spectres de phosphorescence, spectres de renversement. Parmi les seconds figurent la mesure des poids atomiques et la mesure des coefficients d'aimantation... » Au moment où Georges URBAIN entreprit ses recherches, on ne connaissait ni la valeur respective des différents procédés de fractionnement, ni l'ordre dans lequel ils séparaient les éléments du groupe, ni les rapports existant entre les divers caractères que l'on pouvait déterminer ; bien plus, on ignorait le moyen de connaître le moment où les fractionnements avaient été assez poussés et plus encore le signe permettant de savoir si l'on avait abouti à des corps purs. A ces différents points de vue, les résultats obtenus par Georges URBAIN sont de la plus haute importance.

Il a remarqué que, pour tous les sels de terres rares, la solubilité se

modifie par gradations peu sensibles d'un bout à l'autre de la série et que ces terres se séparent « constamment les unes des autres, par différence de solubilité *dans le même ordre*, quelle que soit la nature du sel soumis à la cristallisation fractionnée... Il peut d'ailleurs arriver que la série se replie en quelque sorte sur elle-même dans le processus de cristallisation fractionnée de certains sels comme les éthylsulfates ou les nitrates simples à 5 H₂O ». Il est probable que cette *loi naturelle de sériation* s'étend aux autres groupes d'éléments ; mais ils ne renferment qu'un petit nombre de termes et toute anomalie risque de masquer la loi, « tandis qu'avec les terres rares, très nombreuses, les anomalies ne l'infirmen en aucune manière ».

D'autre part « quand on cherche à séparer deux terres rares voisines par une méthode quelconque, on constate toujours que les progrès de la séparation sont relativement rapides au début, mais que les dernières traces d'impuretés sont très difficiles à éliminer. Parfois on n'y parvient pas : la séparation admet une limite ». Georges URBAIN avait déjà insisté dans sa thèse de doctorat sur « l'importance de ces limites de fractionnement, qui ont fait admettre par certains auteurs l'existence de terres nouvelles (Philippium de Delafontaine, par exemple) ». Il avait démontré que la limite de poids atomique 97, obtenue par Schützenberger dans une série de traitements des sables monazités, était un mélange d'yttrium de poids atomique 89 et de terbines dont le poids atomique atteignait 152. Il est revenu quelques années plus tard sur cette importante question. Il a montré que « l'isomorphisme des sels est loin d'être un obstacle à la séparation des corps et qu'à l'encontre de ce qui est fréquemment admis, les lois de la solubilité des sels isomorphes permettent d'obtenir des corps, tels que les différentes terres rares, à l'état de pureté... Le fait constant est que l'on peut séparer le sel le moins soluble de ceux qui l'accompagnent, sans qu'on en puisse déceler la présence, même par les procédés les plus délicats. Expérimentalement, les limites de fractionnement sont en général les corps purs, mais elles peuvent être exceptionnellement formées par un mélange indédoublable. Les eaux-mères ont alors la même composition que les cristaux au dissolvant près... Ce phénomène s'interprète à peu près comme celui de deux liquides qui distillent à température fixe sous une pression donnée, quoique les points d'ébullition des corps purs soient notablement différents. »

Du point de vue pratique, l'existence de ces limites de fractionnement impose la nécessité de varier autant que possible les procédés de fractionnement, nécessité sur laquelle Georges URBAIN a insisté à plusieurs reprises. Il a d'ailleurs lui-même découvert un certain nombre de procédés nouveaux de séparation. Dès le début de ses recherches, il avait trouvé dans l'acétylacétone un excellent réactif du thorium, élément qui accompagne les terres rares dans leurs minerais. Ce réactif permet de déceler et de caractériser le thorium en solution dans un mélange quelconque. Il a permis à Georges URBAIN de préparer de grandes quantités de thorium rigoureusement pur et de confirmer définitivement sa quadrivalence,

encore contestée à cette époque. Dans le domaine des terres rares proprement dites, Georges URBAIN a découvert dans la cristallisation des éthylsulfates un procédé de séparation très fécond de l'ensemble des terres yttriques. « Les premiers termes de la série cristallisent d'abord et les différents éléments du groupe se rangent successivement dans leur ordre normal de sériation. On obtient ainsi par cristallisation fractionnée un premier classement relativement rapide, qui permet d'employer ensuite avec plus de méthode et de facilité d'autres procédés mieux appropriés aux séparations particulières des corps deux à deux. »

Mais la contribution la plus originale de Georges URBAIN au problème des fractionnements est la méthode de l'élément séparateur. En effet, les séparations par fractionnement ne peuvent être quantitatives, du fait qu'il est impossible d'éviter les fractions intermédiaires. Cependant Urbain et Lacombe ont pu « transformer dans certains cas la méthode approximative des fractionnements en méthode quantitative et réaliser de cette manière des séparations rigoureuses... Supposons que l'on ajoute au mélange des sels que l'on se propose de séparer par fractionnement, un sel isomorphe d'un élément d'un autre groupe et facile à séparer des précédents par un procédé quantitatif. Si l'on fractionne le tout, le sel étranger, intentionnellement ajouté, prendra une place déterminée par sa solubilité parmi les sels du mélange primitif. A un certain moment, le progrès des séparations pourra être tel que l'une des fractions du traitement méthodique sera constituée par ce sel pur. En éliminant ensuite les fractions qui se trouvent au delà et en deçà du sel étranger, on aura réalisé entre les sels de la série naturelle une scission nette. Si le mélange initial ne renferme que deux constituants, la séparation entre ces deux constituants sera absolue. Le sel étranger aura joué le rôle d'agent séparateur. »

Pour appliquer cette méthode, il était nécessaire de connaître un élément qui puisse jouer, par rapport aux terres rares, le rôle de séparateur. Or en 1898, Bodman avait signalé l'isomorphisme du nitrate et du sulfate de bismuth avec les sels correspondants des terres rares. Urbain et Lacombe ont montré que le nitrate de bismuth se combine aux nitrates de la série magnésienne pour donner, en liqueur acide, des sels absolument identiques comme forme et comme propriétés générales aux sels correspondants des terres rares. « Leur solubilité est comprise entre celle des sels de samarium et celle des sels d'euprium ». L'analogie du bismuth et des éléments de la famille des terres rares se poursuit d'ailleurs très loin ; le bismuth par son isomorphisme appartient à cette famille et il doit être rangé constamment entre le samarium et l'euprium. Urbain et Lacombe ont montré que le bismuth permettait en effet de séparer complètement le samarium de l'euprium et qu'il établissait ainsi une démarcation nette entre les terres du groupe cérique et les terres du groupe yttrique.

Mais nous avons vu que dans le fractionnement par les nitrates à $5\text{H}_2\text{O}$, la série des terres rares se replie sur elle-même au gadolinium, pour lequel on observe la plus faible solubilité. En se basant sur cette particularité, on peut utiliser le bismuth pour la

séparation quantitative du gadolinium et du terbium, à condition que le mélange ait été auparavant débarrassé du samarium et de l'euprasiu.

Cette étude de l'analogie du bismuth avec les métaux des terres rares, si intéressante du point de vue pratique, mettait encore hors de doute la trivalence de ces derniers, qui n'était pas encore admise par tous les chimistes.

De même que Georges URBAIN avait introduit d'importants perfectionnements dans les méthodes de fractionnement, il devait améliorer considérablement l'emploi de certains procédés de caractérisation des terres rares. Je signalerai seulement l'utile contribution apportée par lui à la technique des spectres d'arc et à la détermination des poids atomiques, pour insister sur son étude complète de la phosphorescence des solides et sur la méthode qu'il a été le premier à utiliser dans ce domaine, celle du magnétisme.

La phosphorescence cathodique a été découverte par Crookes, qui l'a lui-même appliquée à l'étude des terres rares. Mais ce savant pensait que les spectres de phosphorescence se comportaient comme les spectres d'étincelle ou d'absorption et qu'ils caractérisaient les éléments purs. Il fut ainsi conduit à des conclusions erronées, qui avaient encore embrouillé la question déjà si complexe des terres yttriques. Lecoq de Boisbaudran soutenait au contraire que cette phosphorescence ne se manifeste que pour les mélanges. Georges URBAIN a démontré qu'il en est bien ainsi. C'est que, en mélangeant convenablement les corps purs qu'il avait isolés, il a pu reproduire par synthèse tous les phénomènes observés dans les mélanges intermédiaires des fractionnements. Pour éviter toute incertitude, il s'est aussi adressé à des éléments usuels et a étudié avec le plus grand soin la phosphorescence cathodique du système manganèse-chaux. Cette étude nécessitait la préparation de chaux pure exempte de phosphorescence. Cela n'a été possible que par un long fractionnement du nitrate de calcium « pur » du commerce. En mélangeant ensuite à la chaux extraite de l'azotate, les terres rares préalablement fractionnées, Georges URBAIN a montré, que, dans ces conditions, les spectres de phosphorescence caractérisaient eux aussi les corps simples.

D'une manière générale, les corps solides purs n'ont pas de phosphorescence sensible ; les phosphorescences vives résultent toujours du mélange d'au moins deux corps, l'un servant de phosphorogène, l'autre de diluant. L'optimum de phosphorescence correspond toujours à de faibles quantités de phosphorogène. Pour les mélanges de terres rares pures et de chaux, cet optimum s'observe pour des teneurs en terres rares de l'ordre du centième.

Cette remarquable étude de la phosphorescence fixait définitivement les lois de ce beau phénomène, mais en outre elle écartait enfin un obstacle, qui avait retardé bien longtemps la solution du problème des terres yttriques.

Enfin Georges URBAIN a trouvé dans la mesure des coefficients d'aimantation une méthode fort précieuse pour suivre les fractionnements des terres rares. Non seulement elle est très rapide, mais encore, les constantes magnétiques de deux terres rares voisines

différant souvent beaucoup, elle est particulièrement sensible. « Cette nouvelle technique quantitative est donc un guide idéal pour des traitements qui nécessitent des contrôles nombreux et fréquents. » Elle a rendu de grands services à Georges URBAIN, en particulier pour l'isolement du néoytterbium. On remarque d'ailleurs que, dans les mélanges, le magnétisme des terres rares est additif comme leur masse. Tout écart à cette additivité dans les fractions intermédiaires entre deux corps supposés purs est l'indice de l'existence d'une terre intermédiaire. Cette nouvelle méthode d'analyse a été appliquée par Georges URBAIN à l'étude des fractions comprises entre le dysprosium et l'yttrium purs.

Du point de vue théorique ces recherches sur le magnétisme des terres rares n'offraient pas un moindre intérêt. Les terres du groupe cérique-lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium — se distinguent, en effet, nettement des terres du groupe yttrique — europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ancien ytterbium, l'yttrium diamagnétique occupant une place à part. « Dans chacune de ces séries, le magnétisme d'abord très faible ou même négatif, va d'abord en croissant, atteint un maximum et décroît ensuite. Non seulement la série complète des terres rares présente au point de vue magnétique deux maxima, mais le bismuth qui s'intercale, par les propriétés chimiques de ses sels, entre le groupe cérique et le groupe yttrique, se place de même entre ces deux séries par ses propriétés magnétiques. A ce point de vue, la série yttrique, plus touffue que la série cérique, est aussi plus remarquable par la grandeur considérable du magnétisme de ses termes. » C'est ainsi que les composés du dysprosium sont quinze fois plus paramagnétiques que ceux du fer. On sait que le magnétisme des terres rares, étudié pour la première fois par Georges URBAIN, a depuis attiré l'attention des théoriciens.

En possession des différentes méthodes que je viens de rappeler, Georges URBAIN avait encore à résoudre le problème le plus délicat : comment, au cours d'un fractionnement, peut-on être certain d'avoir atteint les corps purs ? Il est nécessaire, dit-il « d'obtenir des corps dans lesquels les divers caractères se superposent rigoureusement, sans variations, le long de *paliers de fractionnement* suffisamment étendus : paliers de poids atomiques constants, de spectres de divers genres constants et constamment associés. Si le palier a résisté à des épreuves variées, si des paliers semblables obtenus avec des terres extraites de minéraux très différents et de provenances diverses sont identiques entre eux, on est en droit de considérer le palier comme formé d'un élément unique, conformément à la définition du corps simple ». C'est cette méthode de travail qui distingue le plus nettement les recherches de Georges URBAIN de celles de ses devanciers, c'est grâce à elle qu'il a pu obtenir les résultats importants qui vont suivre, c'est elle qui restera à la base des travaux effectués dans ce domaine ou dans des domaines voisins.

Durant la période de sept années qui a suivi sa thèse de doctorat, Georges URBAIN a apporté une clarté définitive dans les divers termes de la série yttrique. Avant lui, non seulement on n'avait

isolé aucun de ces termes et l'on ignorait leur poids atomique, mais on ne connaissait pas, même approximativement, le nombre de ces éléments. Il a montré qu'entre le samarium et le holmium, il n'existait que quatre terres rares : europium, gadolinium, terbium et dysprosium et qu'une vingtaine de corps dont l'existence propre avait été considérée comme possible ou même probable, s'identifiaient avec ces quatre éléments. Il a isolé le samarium, l'a obtenu à l'état spectroscopiquement pur, en a déterminé le poids atomique et a prouvé que ses constituants, discernés par Crookes, n'avaient pas d'existence réelle. Il a isolé l'euporium, découvert son spectre d'absorption ultraviolet, déterminé son poids atomique et démontré que l'élément S_3 de Crookes, comme les Z_1 et Z_7 de Lecoq de Boisbaudran s'identifiaient avec lui. Il a isolé et défini complètement le gadolinium, dont il a corrigé le poids atomique ; il a montré que le victorium de Crookes était un mélange de gadolinium et d'yttrium. Il a isolé le terbium pur et l'a identifié aussi bien avec les Z_9 et Z_8 de Lecoq de Boisbaudran qu'avec le Γ de Demarçay, le G_3 , l'ionium et l'incognitum de Crookes. De même l'isolement du dysprosium lui a montré son identité avec les éléments Z_4 et Z_7 de Lecoq de Boisbaudran, le Δ de Demarçay, le G_4 de Crookes et le X_2 d'Exner et Hasheck. Enfin il a précisé certains caractères du holmium, de l'erbium et du thulium. Ses conclusions étaient d'ailleurs si convaincantes qu'elles furent immédiatement adoptées par le comité international des poids atomiques.

Pendant les douze années suivantes, Georges URBAIN soumit à une analyse analogue l'ytterbium de Marignac. Une longue suite de fractionnements lui montra que l'ytterbium n'était pas un corps simple. Non seulement le poids atomique des différentes fractions variait d'une façon régulière, mais les spectres des fractions extrêmes différaient très nettement. L'ytterbium de Marignac contenait donc un nouvel élément de poids atomique plus élevé (environ 174) et caractérisé par une bande d'absorption et de nouveaux spectres d'arc et d'étincelle. Georges URBAIN a donné à ce nouveau corps simple le nom de lutecium, en réservant à l'élément de poids atomique le plus faible (environ 170) celui de néo-ytterbium. Il a d'ailleurs pu isoler le néo-ytterbium pur et décrire minutieusement son spectre d'étincelle. Malgré une polémique violente de Auer von Welsbach qui tentait de faire surgir une question de priorité, polémique sur laquelle il paraît préférable de ne pas insister, il n'y a pas de doute que c'est à Georges URBAIN que revient l'honneur de la découverte de ces éléments nouveaux, c'est d'ailleurs sa nomenclature qui a été presque universellement adoptée.

En poursuivant ses fractionnements, Georges URBAIN remarqua que les oxydes provenant des dernières eaux-mères qui se refusaient à cristalliser, présentaient un magnétisme anormal. Il attribua ce fait à la présence d'un nouvel élément des terres rares, auquel il donna le nom de celtium. Depuis, et à plusieurs reprises, la présence dans ces fractions de l'élément de numéro atomique 72 a été confirmée par leur étude aux rayons X. Si l'on a reconnu depuis que cet élément est un homologue supérieur du zirconium, si l'on a pu l'isoler en grande quantité, et si la plupart des chimistes étran-

gers lui ont conservé le nom de hafnium, proposé par Coster et Hevesy, il n'en est pas moins vrai que la priorité de sa découverte revient à Georges URBAIN.

Si son auteur n'a pu préciser cette découverte, c'est que la guerre de 1914-1919 devait interrompre son grand travail de fractionnement en cours. Et d'ailleurs, le but qu'il s'était proposé, avait été pleinement atteint. Le brouillard épais qui s'étendait sur le domaine des terres yttriques avait été entièrement dissipé; on connaissait avec certitude les différents éléments de ce groupe et la plupart d'entre eux avaient été isolés. Bien plus, la mesure des numéros atomiques de ces métaux venait de donner aux conclusions de Georges URBAIN une confirmation éclatante: la série des terres yttriques, telle qu'il l'avait établie ne comportait pas de lacune. Certes, il restait encore beaucoup à faire pour préciser la définition de certaines de ces terres, mais l'intérêt général de la question était pour ainsi dire épuisé. L'esprit de Georges URBAIN était trop ouvert, son imagination trop fertile, son intelligence trop philosophique pour lui permettre de se cantonner dans ce domaine, où il eut pourtant pu recueillir aisément de nouveaux lauriers. Il n'a cependant jamais perdu de vue la question à laquelle il avait consacré tant d'efforts. Il a apporté une contribution personnelle importante au problème de la séparation du zirconium et du celtium, il a étudié le scandium et ses composés, métal qui, sans appartenir à la famille des terres rares, s'en rapproche de si près par ses caractères analytiques. Il a toujours suivi les travaux de ses élèves sur les terres rares proprement dites, travaux qui sont le prolongement naturel des siens. Il s'est particulièrement intéressé à l'isolement des métaux eux-mêmes à l'état pur, il a montré en collaboration avec Weiss et Trombe que le gadolinium est beaucoup plus ferromagnétique que le fer lui-même.

A l'époque où sa principale activité était consacrée aux terres rares, il avait déjà publié quelques travaux intéressants en dehors de cette question. Signalons seulement son étude, en collaboration avec Debièvre, de quelques acétylacétonates, ses importantes recherches sur les blendes et l'extraction du germanium, la démonstration qu'il a donnée de l'inexistence du bauxium de Bayer, enfin son travail sur l'acétate basique de glucinium où, avec Lacombe, il décrivait un composé d'un type nouveau et où il confirmait la divalence, encore contestée, de ce métal.

Je ne peux aussi que mentionner les recherches pour la Défense nationale auxquelles il s'est entièrement consacré et de tout cœur pendant les quatre années de guerre.

Mais il devait surtout s'intéresser à des questions plus vastes et d'un intérêt moins particulier. Il croyait que le devoir d'un chimiste tel que lui était de se tenir au courant des techniques et des idées nouvelles et d'orienter son travail et celui de ses élèves en dehors des voies banales. Sa merveilleuse intuition lui permettait d'ailleurs du premier coup d'œil de reconnaître parmi ces idées celles qui devaient être fécondes et de prévoir les applications les plus fructueuses de ces techniques. Il pensait aussi que le principal intérêt

de la recherche scientifique ne réside pas dans la découverte de faits nouveaux, mais dans les théories générales qu'ils peuvent suggérer. Aussi bien son activité personnelle s'est-elle particulièrement concentrée dans l'étude de questions d'ensemble et d'une haute portée philosophique. Il confiait à ses élèves le soin d'en développer les conséquences expérimentales, leur laissant d'ailleurs tout le bénéfice de leurs publications.

La thermodynamique chimique l'avait séduit depuis longtemps, sans doute à cause de sa logique parfaite et de son extrême généralité. Dès 1896, il avait publié dans les « actualités chimiques » un article sur la statique chimique. En 1916, paraissaient dans la *Revue Scientifique* quelques pages sur l'affinité chimique et les principes de Berthelot et de Nernst. En 1912, il étudiait avec Boulanger la vitesse d'efflorescence des hydrates salins, à propos de laquelle il avait imaginé une ingénieuse balance à compensation magnétique. Ses réflexions sur la thermodynamique devaient être couronnées par la publication de son *Energétique des réactions* où il présentait la thermodynamique chimique d'une façon très originale, très suggestive et merveilleusement adaptée à la mentalité de la plupart des chimistes.

Les complexes minéraux que les travaux de Werner venaient de remettre à l'ordre du jour devaient aussi l'intéresser tout particulièrement. Spécialiste de la chimie minérale, mais ayant débuté dans un laboratoire de chimie organique, il devait être attiré par la chimie de ces composés, qui, il l'avait immédiatement senti, forme une espèce de pont entre ces deux disciplines si différentes à tant de points de vue. « La chimie des complexes minéraux est tributaire de toutes les méthodes propres à la chimie. Elle appelle à son secours des systématiques analogues à celles de la chimie organique et qui ne sont au fond que des principes de classification ; la thermodynamique, celle des systèmes homogènes et celle des systèmes hétérogènes ; la chimie physique dans ses rapports avec l'atomistique et les autres branches de la physique pure. » Cette diversité des points de vue et des techniques devait tout particulièrement plaire à Georges URBAIN. En 1914, il faisait paraître avec Sénéchal son « Introduction à la chimie des complexes minéraux ». Ce livre n'est pas un simple exposé des faits relatifs à cette questions, à peu près inconnue en France à cette époque, c'est une étude d'ensemble, destinée à mettre tout chercheur désireux de s'engager dans cette voie au courant de la question, en insistant particulièrement sur les idées directrices. Il est plein de vues originales et n'a pas vieilli depuis vingt-cinq ans. Georges URBAIN insiste en particulier sur la distinction, devenue aujourd'hui classique, entre les complexes parfaits, les complexes imparfaits et les parfaits sels doubles ; il y expose magistralement les méthodes de travail qu'imposent les propriétés spéciales de ces trois catégories de composés.

Ce livre et l'enseignement oral de Georges URBAIN soit en Sorbonne, soit à l'Université de Madrid où il avait été chargé d'une mission officielle, ont orienté de nombreux chimistes français et étrangers vers les complexes minéraux. Il s'est d'ailleurs intéressé

lui-même à tous les aspects du problème : densité des sels doubles, application de la cryoscopie à la détermination des sels doubles en solution aqueuse, analyse thermochimique des solutions, tension de polarisation du fer dans les sels complexes, tension de polarisation et constitution des complexes cobaltiques, spectres d'absorption de ces composés, détection des ions sulfuriques dissimulés dans les complexes, hydrolyse des sels complexes, sels complexes et électroaffinité, autant de questions où il a apporté une contribution personnelle importante, sur lesquelles il a, la plupart du temps attiré le premier l'attention et que devaient ensuite développer ses élèves, soit en France, soit à l'étranger.

J'ai déjà dit combien Georges URBAIN avait été frappé de l'importance des complexes minéraux au point de vue de la liaison entre la chimie minérale et la chimie organique. Cette idée devait le conduire à un essai d'unification des doctrines particulières à ces deux disciplines. « Il existe en chimie deux grandes théories relatives à la structure des composés. L'une se rapporte aux corps de la chimie organique, l'autre aux complexes minéraux. Leurs principes ne concordent guère et quelques-uns paraissent inconciliables. Ces divergences ont été attribuées à la nature des domaines où ces théories sont respectivement appliquées. Les électrolytes dominent dans la chimie des complexes minéraux, les non-électrolytes dans la chimie organique. Cependant on trouve des non-électrolytes dans la première et des électrolytes dans la seconde. Il n'y a donc peut-être dans cette différence rien d'essentiel, mais une simple question de plus ou de moins, entraînant des divergences de comportement plus apparentes que réelles, importantes sans doute dans l'ordre pratique et dont la théorie pouvait se libérer, comme elle le fait si volontiers de ce qui n'est que contingent. En admettant qu'il en fut ainsi, il devenait invraisemblable que la chimie minérale et la chimie organique n'obéissent pas rigoureusement aux mêmes disciplines, que les valences de Werner ne s'identifient pas aux valences de Kékulé, que les phénomènes d'oxydation et de réduction soient ici interprétés d'une certaine manière et là de façon différente, que l'on parle d'électrovalence en chimie minérale, et qu'on n'en souffle mot en chimie organique, que l'affinité soit considérée comme un travail dans l'une et comme une force dans l'autre; bref que la Science chimique n'ait pas une complète unité de doctrine. »

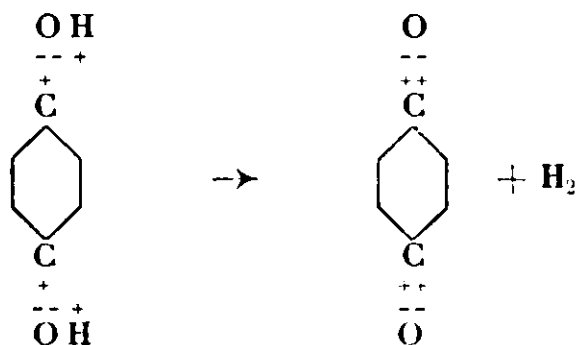
Georges URBAIN avait déjà souligné la nécessité de cette unification, soit dans son rapport au Conseil Solvay de Chimie, soit dans l'introduction aux conférences-discussions sur la valence qu'il avait organisées à la Société Chimique de France. Il a montré depuis que cette unification est possible à condition de supposer que les atomes de carbone des molécules organiques portent des charges électriques. Ces atomes sont en réalité des *ions liés* dans les mêmes conditions que ceux qui interviennent dans la constitution des complexes minéraux. L'existence de moments électriques importants dans un grand nombre de composés organiques semble d'ailleurs incompatible avec la présence d'atomes neutres dans leurs molécules. Mais un autre argument vient encore à l'appui de

cette hypothèse. En effet, « le carbone est le premier terme des éléments de la quatrième famille de la classification de Mendeleeff. Il en résulte que le méthane CH_4 et le tétrachlorure de carbone CCl_4 ont respectivement pour homologues les hydrures et les chlorures de même type que forment les éléments de cette famille. On ne saurait trop insister sur cette idée, que les analogies étroites présentées par de tels homologues imposent à ceux-ci des structures identiques. Si donc il est démontré que, dans un hydruure de cette série, l'hydrogène est un ion positif, il faudra en conclure que dans tous les autres, l'hydrogène est aussi un ion positif. La seule différence peut résulter de ce que cet ion est plus ou moins libérable... Cela posé, considérons, ainsi que l'a fait Tchakirian, l'hydruure de germanium GeH_4 , homologue de CH_4 . Lorsque dans une solution d'un sel d'argent, on fait barboter des vapeurs de tétrahydruure de germanium, on obtient immédiatement un précipité de germaniure d'argent GeAg^4 . C'est là une incontestable réaction d'ions. D'où l'on doit conclure que l'hydruure de germanium est formé d'un ion germanium (Ge) et de quatre ions (H). Par conséquent dans le

méthane, le carbone doit être un ion (C) et l'hydrogène un ion (H) —

ce que l'on peut exprimer en disant que dans le méthane CH_4 , le carbone a l'électrovalence -4 et l'hydrogène l'électrovalence $+1$. On démontrerait de même que dans le tétrachlorure de germanium Cl_4Ge , le germanium a l'électrovalence $+4$, le chlore ayant l'électrovalence -1 ; et que, par conséquent, dans le tétrachlorure de carbone, le carbone a lui-même l'électrovalence $+4$ ».

Dès lors, dans les composés organiques, le carbone pourrait prendre toutes les électrovalences comprises entre $+4$ et -4 , mais il conserverait la plupart du temps une coordinence égale à 4, coordinence qui se confondrait ainsi avec la valence de Kékulé. Cette manière de voir a l'avantage de conduire à une interprétation des réactions d'oxydo-réduction organique identique à celle que l'on emploie en chimie minérale. La transformation de l'hydroquinone en quinone, par exemple, s'écrira, en mettant les charges en évidence :



* Les hydrogènes des deux fonctions phénoliques de l'hydroquinone ont perdu leurs charges pour former la molécule H_2 , où ils sont neutres. Ces charges sont recueillies par les deux atomes de carbone de la fonction quinonique. Ce sont ces carbones qui se

sont *oxydés*, en augmentant leur électrovalence d'une unité, comme fait le fer dans ses composés simples et complexes, lorsqu'il passe de l'état ferreux Fe^{++} , à l'état ferrique Fe^{+++} . »

Cette *théorie coordinative* conduit encore à des conséquences remarquables relativement à la constitution de certains composés

organiques. Le chloroforme, par exemple, doit s'écrire : $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \\ \text{ClH} \end{array}$ où

le carbone est électrodivalent positif et tricoordonné ; c'est donc un chlorhydrate de chlorure carboneux. Non seulement cette formule permet de prévoir beaucoup plus exactement que la formule classique la valeur du moment électrique de ce composé, mais encore elle interprète parfaitement l'action de la soude, qui, à froid, dégage de l'oxyde de carbone. De même l'acide formique s'écrira : $\left[\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \right]^+ \text{H}$, où le carbone est encore divalent et tricoordonné.

Cette théorie donne aussi une interprétation très élégante des propriétés de l'urée en solution aqueuse. Devoto a montré que, dans ces conditions, l'urée peut exister à l'état d'ion amphotère ;

cette forme doit s'écrire : $\left(\text{NH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \right)^+$, et le passage de cette forme

à la forme classique ou au cyanate d'ammonium correspond à des transpositions qui prennent un caractère de nécessité.

La théorie coordinative, si satisfaisante pour l'esprit présente donc des avantages incontestables. Comme l'a dit Georges URBAIN lui-même, elle ne fait que modifier sur quelques points la théorie organicienne dont elle conserve l'essentiel. « Elle pourra faciliter la tâche de ceux qui, dans l'avenir s'efforceront d'assurer l'unité des théories de valences chimiques et de les mettre en harmonie avec les progrès de l'atomisme. » Mais elle offre un intérêt d'un tout autre ordre : elle a déjà suscité des travaux importants et dans des domaines très variés ; elle ne manquera pas d'en susciter d'autres.

Un autre essai de généralisation qu'a tenté Georges URBAIN et qui n'est pas moins passionnant est la théorie de l'homéomérie. Ses travaux sur les terres rares l'avaient amené à réfléchir — comme il savait réfléchir — sur les questions relatives à l'isomorphisme, à la définition de l'élément chimique et aux principes mêmes qui sont à la base de la théorie atomique. D'autre part l'importance de l'analogie en chimie lui paraissait fondamentale mais il ne pouvait se dissimuler combien cette notion restait vague et il lui semblait nécessaire de la préciser. Enfin j'ai déjà signalé quel prix il attachait aux méthodes de la thermodynamique, si précises, si logiques et si positives. Mais l'opposition des points de vue habituels à l'atomiste et au thermodynamicien était frappante ; il ne doutait pas qu'il ne fut possible de la faire cesser.

C'est de l'ensemble de ces réflexions qu'est née la théorie de l'homéomérie. Il est tout à fait remarquable que les trois règles fondamentales pour le choix des poids atomiques se rapportent à des propriétés physiques. Les différents gaz ont les mêmes coeffi-

cients de dilatation et de compressibilité. La règle d'Avogadro, qui postule l'égalité de leurs volumes moléculaires indique donc qu'ils sont comparables du point de vue chimique dans les conditions mêmes où ils sont énergétiquement semblables. Il en est de même des corps simples solides, pour lesquels la règle de Dulong et Petit postule l'égalité des chaleurs atomiques. Enfin la règle de Mitscherlich revient à remarquer que les composés solides sont chimiquement analogues, lorsqu'ils sont isomorphes et syncristallisables, c'est-à-dire quand, selon Duhem, leurs volumes et leurs chaleurs moléculaires, leurs coefficients de dilatation et de compressibilité sont égaux. De même que l'on connaît des corps de même composition chimique et de propriétés différentes, les isomères, il existe des substances dont les propriétés sont voisines bien que leurs compositions chimiques soient différentes, ce sont les homéomères. Ils sont caractérisés par la quasi-identité de leurs caractères physicochimiques. Du point de vue thermodynamique, l'état d'un système peut être représenté par des fonctions caractéristiques dépendant des variables d'état. On démontre que si cinq des coefficients thermoélastique de deux systèmes sont égaux deux à deux, tous les autres doivent l'être aussi. Les deux systèmes se comportent alors d'une manière identique au point de vue thermoélastique et d'une manière analogue, tout au moins dans des conditions comparables, au point de vue chimique.

Sans qu'il soit nécessaire d'insister davantage, on voit que la notion d'homéométrie donne une base théorique à la notion si peu précise d'analogie chimique, en même temps qu'elle rapproche les théories de l'atomistique de celles de la thermodynamique. M. Michaux a développé ce dernier point de vue d'une façon fort remarquable et M. Bonnot a d'autre part tiré du point de vue pratique de la notion d'homéométrie des résultats importants relatifs aux protéides. Ces travaux soulignent l'intérêt de cette théorie de Georges URBAIN « d'aspect plutôt sévère » mais dont la généralité était dès l'abord si séduisante.

Le résumé qui précède donne peut-être une idée de l'ampleur des travaux personnels de Georges URBAIN ; il ne saurait mettre en évidence l'influence considérable qu'a exercée ce grand savant, soit comme professeur, soit comme écrivain scientifique, soit comme directeur de laboratoire

Georges URBAIN fut un maître remarquable. Son enseignement a porté sur les sujets les plus divers : chimie analytique, spectrochimie et ses applications, chimie des complexes minéraux, thermodynamique chimique, théories atomiques, chimie des métaux, etc. Quel que fut le sujet qu'il avait choisi, il le dominait et de très haut. Le timbre de sa voix, chaude bien qu'un peu assourdie, ajoutait encore au charme de sa parole aisée, si éloquente dans sa simplicité. Ses leçons, très personnelles, étaient pleines d'idées originales, qu'il fut question de théories générales ou de faits particuliers. Il avait une connaissance si profonde de la chimie qu'elle en paraissait presque intuitive. On ne saurait dire combien, parmi

les étudiants ont été orientés vers la recherche chimique par l'enseignement qu'ils ont reçu de lui.

Mais cette influence sur la formation même des esprits a dépassé de beaucoup le cadre de ses auditeurs. Tant par les conférences qu'il a données soit en France, soit à l'étranger, que par les articles et les ouvrages qu'il a publiés, son action s'est étendue sur un public fort nombreux. J'ai déjà eu l'occasion de mentionner quelques-uns de ses livres, je me contenterai de citer encore : « l'Introduction à l'étude de la spectrochimie » où il exposait magistralement les procédés de l'analyse spectrale et leurs applications ; « Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atomes » où il insistait sur la distinction devenue classique, entre corps simple et élément ; et « Les disciplines d'une science, la chimie » que son collègue et ami Lebeau pouvait comparer naguère aux leçons de philosophie chimique de Dumas. Il préparait depuis peu, avec quelques-uns de ses collaborateurs, un traité complet de chimie générale, dont le premier volume, presque entièrement écrit par lui-même, pourrait être considéré comme son testament scientifique.

Mais c'est surtout comme directeur de recherches que son influence a été profonde. Il n'a jamais ménagé sa peine, pour doter ses laboratoires des techniques nouvelles dont il pressentait l'importance. C'est ainsi que pendant longtemps l'installation spectrographique de son laboratoire de la Sorbonne fut unique au monde. Mais c'est surtout son influence personnelle qui fut remarquable. Son enthousiasme scientifique était communicatif. Dans ses conversations avec ses élèves, toujours cordiales et toujours suggestives, il témoignait d'un sens critique très aiguisé, tempéré par une extrême bienveillance. Mais ce qui, sans doute, était chez lui le plus admirable, c'était la richesse de son imagination. Les idées jaillissaient de lui, étincelantes, et il les répandait généreusement autour de lui. Suggestions théoriques ou expérimentales, elles étaient toutes marquées d'un cachet très personnel, elles offraient toutes un intérêt puissant. C'était, pour ses élèves, un véritable éblouissement. Ses collaborateurs tiraient ainsi un profit immédiat de leur contact avec leur « patron », mais en même temps leur manière de penser la science se formait peu à peu en le fréquentant. Il avait gardé une délicieuse jeunesse d'esprit, exceptionnelle même chez les débutants. Aucun fait, aucune idée nouvelle ne le laissait indifférent. Sa supériorité intellectuelle était si évidente, que, tout d'abord, on ne pouvait manquer d'en être intimidé. Mais il la dissimulait sous une charmante simplicité, et, bientôt, c'était une affectueuse confiance qui présidait à ses rapports avec ses élèves.

Cette supériorité intellectuelle se manifestait d'ailleurs dans tous les domaines. On ne pouvait l'approcher sans en être immédiatement frappé. Son intelligence était universelle. Aussi bien doué pour les Arts que pour les Sciences, il était un de ces rares hommes, véritablement complets et supérieurs en tout. Chimiste éminent, sculpteur, peintre et musicien de talent, professeur et écrivain admirable, c'était aussi un grand caractère et un grand

cœur. Non seulement tous ses élèves avaient pour lui une affectueuse admiration, mais tous ceux qui le connaissaient de près ou de loin étaient ses amis. Tous avaient tenu, il y a quelques mois à peine, à lui témoigner leurs sentiments, en lui offrant, en une cérémonie intime, une plaquette reproduisant ses traits. Nul d'entre nous ne pouvait alors supposer que ce grand Maître nous serait si rapidement enlevé. Nous sentions bien confusément la grande place que Georges URBAIN occupait dans notre vie. Sa disparition nous a montré que cette place était plus importante encore que nous le pensions. Bien souvent, il nous semble encore revoir sa haute silhouette élégante et l'éclat de ses yeux bleus. Sa voie s'est tue, mais son souvenir et son exemple sont aussi impérissables que son œuvre. Puissions-nous, dans les sillons qu'il a tracés, faire germer de nouvelles moissons !

Liste chronologique des principales publications de Georges URBAIN.

Comptes rendus de l'Académie des Sciences.

- | | | |
|------|----|---|
| 1897 | 1 | Recherches sur les sables monazités (en commun avec M. Budischowsky), t. 124 , p. 618. |
| 1898 | 2 | Nouvelle méthode de fractionnement des terres yttriques, t. 126 , p. 835. |
| | 3 | Sur les terres yttriques des sables monazités, t. 127 , p. 107. |
| 1899 | 4 | Sur quelques acétylacétonates (en commun avec M. Debierne), t. 129 , p. 302. |
| 1901 | 5 | Sur l'isolement de l'yttria, de l'ytterbine et de la nouvelle erbine (en commun avec M. E. Urbain), t. 132 , p. 136. |
| | 6 | Sur un nouveau sel de glucinium volatil (en commun avec M. H. Lacombe), t. 133 , p. 874. |
| 1903 | 7 | Sur une nouvelle série de composés du bismuth (en commun avec M. H. Lacombe), t. 137 , p. 568 et 820. |
| | 8 | Une séparation rigoureuse dans la série des Terres Rares (en commun avec M. H. Lacombe), t. 137 , p. 792. |
| 1904 | 9 | Sur l'emploi du bismuth comme agent de séparation dans la série des Terres Rares (en commun avec M. H. Lacombe), t. 138 , p. 84. |
| | 10 | Sur l'euporium. Isolement et poids atomique (en commun avec M. H. Lacombe), t. 138 , p. 627. |
| | 11 | Sur le samarium. Isolement et poids atomique (en commun avec M. H. Lacombe), t. 138 , p. 1166. |
| | 12 | Sur une terre yttrique voisine du gadolinium, t. 139 , p. 736. |
| 1905 | 13 | Sur la gadoline. Purification. Poids atomique du gadolinium, t. 141 , p. 583. |
| | 14 | Sur un nouveau spectre observé dans la gadoline, t. 141 , p. 1233. |

- 15 Sur l'isolement du terbium, t. 141, p. 521.
- 16 Sur le victorium et la phosphorescence ultraviolette du gadolinium, t. 141, p. 954.
- 1906 17 Sur la phosphorescence cathodique de l'euporium, t. 142, p. 265.
- 18 Sur l'isolement et sur les divers caractères atomiques du dysprosium, t. 142, p. 785.
- 1906 19 Poids atomique et spectre d'étincelle du terbium, t. 142, p. 957.
- 20 Phosphorescence cathodique de l'euporium dilué dans la chaux. Etude du système phosphorescent ternaire : chaux gadoline-europine, t. 142, p. 1518.
- 21 Spectres de phosphorescence cathodique du terbium et du dysprosium dilués dans la chaux, t. 143, p. 229.
- 22 Poids atomique du dysprosium (en commun avec M. Deminitroux), t. 143, p. 598.
- 23 Recherche des éléments qui produisent la phosphorescence dans les minéraux ; cas de chlorophane, variété de fluorine, t. 143, p. 825.
- 1907 24 Sur le spectre de phosphorescence ultraviolet des fluorines. Variations du spectre de phosphorescence d'un même élément dans un même diluant (en commun avec M. Seal), t. 144, p. 30.
- 25 Phosphorescence cathodique des systèmes complexes. Action paralysante exercée par certains excitateurs de la série des Terres Rares sur d'autres excitateurs de la même série (en commun avec M. Scal), t. 144, p. 1363.
- 26 Un nouvel élément : le lutécium, résultant du dédoublement de l'ytterbium de Marignac, t. 145, p. 759.
- 27 Sur la nature de quelques éléments et méta-éléments phosphorescents de Sir W. Crookes, t. 145, p. 1335.
- 1908 29 Sur le lutécium et le néoytterbium, t. 146, p. 406.
- 30 Sur quelques composés du terbium et du dysprosium (en commun avec M. Jantsch), t. 146, p. 127.
- 31 Sur le spectre ultraviolet du dysprosium et sur les propriétés magnétiques remarquables de cet élément, t. 146, p. 922.
- 32 Sur le magnétisme des Terres Rares (en commun avec M. Jantsch), t. 147, p. 1286.
- 33 Sur la loi de l'optimum de phosphorescence des systèmes phosphorescents binaires, t. 147, p. 1286.
- 1909 34 Sur une nouvelle méthode d'isolement de la terbine, t. 149, p. 37.
- 35 Extraction du lutécium des terres de la Gadolinite (en commun avec MM. Bourion et Maillard), t. 149, p. 127.
- 36 Analyse spectrographique des blends, t. 149, p. 602.
- 1910 37 Sur l'analyse magnéto-chimique des Terres Rares, t. 150, p. 913.
- 1910 38 Extraction du germanium des blends (en commun avec MM. Blondel et Obiedoff), t. 150, p. 1758.

- 39 Sur la métallologie des blendes et des minéraux qui en dérivent (en commun avec M. de Launay), t. **151**, p. 110.
- 1911 40 Sur un nouvel élément qui accompagne le lutécium et le scandium dans les terres de gadolinite : le celtium, t. **152**, p. 141.
- 41 Sur les systèmes monovariants qui admettent une phase gazeuse (en commun avec M. Scal), t. **152**, p. 769.
- 1911 42 Sur le chlorure européen (en commun avec M. F. Bourion), **153**, p. 1155.
- 1912 43 Sur une balance-laboratoire à compensation électromagnétique, destinée à l'étude des systèmes qui dégagent des gaz avec une vitesse sensible, t. **154**, p. 347.
- 44 Théorie de l'efflorescence des hydrates salins (en commun avec M. Ch. Boulanger), t. **155**, p. 1246.
- 45 Théorie de l'efflorescence. Influence de la grosseur du cristal (en commun avec M. Ch. Boulanger), t. **155**, p. 1612.
- 1913 46 Théorie de l'efflorescence des hydrates salins. Influence de la température (en commun avec M. Ch. Boulanger), t. **156**, p. 135.
- 47 Sur la densité des sels doubles. Cas des chlorures de cuivre et d'ammonium (en commun avec M. Ed. Chauvenet), t. **156**, p. 1320.
- 48 Spectrochimie des complexes cobaltiques (en commun avec M. Yugi Shibata), **157**, p. 593.
- 1914 49 Application de la cryoscopie à la détermination des sels doubles en solution aqueuse (en commun avec M. E. Cornec), t. **158**, p. 1119.
- 50 Isolement du néo-ytterbium (en commun avec M. J. Blumenfeld), t. **159**, p. 323.
- 51 Spectre ultraviolet du néo-ytterbium (en commun avec M. J. Blumenfeld), t. **159**, p. 401.
- 1919 52 Tension de polarisation du fer dans ses sels complexes. Relation entre ces tensions et la dissimulation des ions ferriques (en commun avec M. N. R. Dhar), t. **159**, p. 1395.
- 1920 53 Tension de polarisation et constitution des complexes cobaltiques (en commun avec M. N. R. Dhar), t. **170**, p. 106.
- 54 Détection des ions sulfuriques dissimulés dans les complexes (en commun avec M. P. Job), t. **170**, p. 843.
- 55 Analyse thermochimique des solutions (en commun avec P. Job et Chauvenet), t. **171**, p. 855.
- 1922 56 Extraction et purification du scandium de la thorvélite de Madagascar (en commun avec P. Urbain), t. **174**, p. 1310.
- 57 Les numéros atomiques du néoytterbium 20, du lutécium et du celtium, t. **174**, p. 1349.
- 1923 58 Sur le celtium, élément de numéro atomique 72, t. **176**, p. 469.

- 59 Sur la coexistence du celtium (élément 72) et des terres yttriques (en commun avec A. Dauvillier), t. **176**, p. 622.
- 1924 60 Sur la présence simultanée du celtium et des terres yttriques dans quelques minéraux de zirconium (en commun avec Ed. Urbain), t. **178**, p. 265.
- 1925 61 Traitement du malacon. Séparation du celtium d'avec le zirconium (en commun avec M^{lle} Marquis et P. Urbain), t. **180**, p. 1377.
- 1923 62 Sur les analogies du scandium avec les éléments de terres rares et avec les éléments trivalents de la famille du fer (en commun avec M. Sarkar), t. **185**, p. 593.
- 1932 63 Essai de théorie coordinative de la constitution des composés organiques, t. **194**, p. 1993.
- 1935 64 Un nouveau métal ferromagnétique, le gadolinium (en commun avec P. Weiss et F. Trombe), t. **200**, p. 2132.

Bulletin de la Société Chimique de France.

- 1896 65 Contribution à l'étude du thorium, t. **15**, p. 338 et 347.
- 1898 65bis Sur une nouvelle méthode de fractionnement des terres yttriques, t. **19**, p. 376.
- 1907 66 Sur le bauxium de Bayer (en commun avec G. Griner), t. **1**, p. 1158.
- 1909 67 Révision des poids atomiques des terres rares, t. **5**, p. 133.
- 1930 68 Sels complexes et électroaffinité, t. **48**, p. 194.
- 1932 69 Réflexions sur les théories de valence, t. **51**, p. 584.
- 70 Remarques relatives aux valences et coordinences du carbone, t. **51**, p. 855.
- 1933 71 Remarques sur la nature des valences en chimie organique, t. **53**, p. 637.
- 1934 72 J.-B. Dumas (1800-1881) et Ch. A. Wurtz (1817-1884), t. **1**, p. 1425.
- 1935 73 Les principes de la théorie coordinative et quelques unes de leurs applications à la Chimie organique, t. **2**, p. 555.
- 1937 74 L'homéométrie, identité de caractères physicochimiques des substances de compositions différentes, t. **4**, p. 1612.

Annales de Chimie.

- 1900 75 Recherches sur la séparation des terres rares (7), t. **19**, p. 184.
- 1909 76 La phosphorescence cathodique des terres rares (8) t. **18**, p. 222.
- 1929 77 Charles Moureu (10), t. **12**.

Journal de Chimie physique.

- 1906 78 Recherches sur les terres rares, t. **4**.
Première partie : Généralités, p. 32-122.
Deuxième partie : Les terres yttriques, p. 232-260 et 321-357.

- 1932 79 Capacité affinitaire. Affinité. Électroaffinité, t. **29**, p. 325.
 1933 80 Oxydation et réduction des composés organiques, t. **30**, p. 309.

Revue scientifique.

- 1907 81 Phosphorescence des corps inorganiques, p. 769.
 1909 82 Les lois fondamentales de la Chimie sont elles des lois rigoureuses ou des lois limites, p. 577.
 1910 83 L'affinité chimique. Les principes de Berthelot et de Nernst, p. 641.
 84 La spectrochimie, p. 483.
 1913 85 Les complexes parfaits, les complexes imparfaits et les sels doubles (en commun avec Sénéchal), p. 708.
 1914 86 Introduction à la Chimie des éléments rares et des éléments radioactifs, p. 161.
 1916 87 Transformations successives de la notion d'affinité, p. 65.
 1917 88 L'homéométrie. Essai de systématisation des analogies physicochimiques, p. 449.
 1921 89 Les bases énergétiques de la théorie atomique, p. 545.

Chemiker Zeitung.

- 1908 90 Zerlegung des Yttriums in seinen Komponenten, t. **32**, p. 730.
 1909 91 Europium, gadolinium, terbium, dysprosium, néoytterbium und lutécium, t. **33**, p. 745.
 1912 92 Lecoq de Boisbaudran, t. **36**, p. 929.

Bulletin de la Société chimique de Belgique.

- 1921 93 Les bases énergétiques de la théorie atomique, t. **30**, p. 185.
 1927 94 La définition de l'élément d'après la Commission Internationale des éléments chimiques, t. **36**, p. 124.

Divers.

- 1910 95 Lutécium und neoytterbium oder Cassiopéium und Aldebarium. *Monatshefte für Chemie*, t. **30**, p. 695 et *Zeit. Anorgan. Chem.*, t. **68**, p. 236.
 1924 96 Twenty five years of research of the yttrium earths. *Chemical reviews*, t. **1**, p. 143.
 1929 97 Sels complexes et électroaffinité. *Anales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica*, t. **27**, p. 508.
 1896 98 La statique chimique. *Les actualités chimiques*, p. 274.
 99 Sur la constitution des spectres d'émission d'après Rydberg. *Les actualités chimiques*, p. 99.
 1909 100 Europium, gadolinium, terbium, dysprosium, néoytterbium et lutécium. *Le Radium*, t. **6**, p. 166.
 1910 101 *Bulletin de la Société Géologique de France*. Recherches sur la métallogénie des blendes et des minéraux qui

- en dérivent (en commun avec de Launay) (4), t. 10, p. 787.
- 1898 102 La vraie nature de l'yttrium. *Revue de physique et de chimie*, p. 433.
- 1920 103 Essai de discipline chimique. *La Grande revue*. N° de mars.
- 1923 103 Les conceptions nouvelles de la chimie moderne. *La bis Technique moderne*, t. 15, p. 385.
- 1920 104 L'enseignement supérieur et la recherche scientifique. *Collection de l'action nationale*.
- 1909 105 L'atomistique dans l'enseignement et la recherche. *Revue du mois*, p. 417.
- 1912 106 L'œuvre de Lecoq de Boisbaudran, p. 657, *Revue du mois*.
- 1925 107 Congrès des Sociétés Savantes. Séparation du celtium et du zirconium (en commun avec M^{lle} Marquis et P. Urbain).
- 1925 108 Analyse des Eaux de Vichy (en commun avec C. Moureu, A. Lepape et J. Bardet). *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie*, t. 3, p. 1925.
- 1931 109 La vie et les travaux scientifiques de Victor Urbain. *Cahiers Lorrains*.
- 1933 110 Les problèmes de structures moléculaires. *Revue de Synthèse*, t. 6, p. 17.

Livres publiés.

- 1901 Les Terres Rares. Traité de Chimie Minérale de H. Moissan.
- 1911 Introduction à l'étude de la Spectrochimie. Paris, Hermann et Cie.
- 1914 Introduction à la Chimie des complexes minéraux (en commun avec A. Sénéchal). Paris, Hermann et Cie.
- 1925 Les notions fondamentales d'éléments chimiques et d'atomes, Paris, Gauthier-Villars.
- 1921 Les disciplines d'une Science. La Chimie, Paris, Douin.
- 1925 L'énergétique des Réactions chimiques. Paris, Douin.
- 1933 La coordination des atomes dans la molécule et la symbolique chimique, 2 vol., Paris, Hermann et Cie.
- 1939 Traité de Chimie générale, Notions et Principes fondamentaux (en commun avec P. Job, G. Allard et G. Champetier), Paris, Hermann et Cie.
-

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 FÉVRIER 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M^{lle} France ELLIS et M. Antoine SALLELES.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. DEGUILLEM (Henri), Ingénieur, Licencié ès Sciences, 9^{ter}, rue de la Mairie, Ablon (Seine-et-Oise), présenté par MM. JOB et JAVILLIER.

HALASZ (Alexandre), Ingénieur-Chimiste I. C. L., Licencié ès Sciences, rue Casimir-Delavigne, Paris (VI^e), présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

Nous avons appris avec regret la mort du Professeur SÖRBNSEN, Chef du service de chimie biologique au laboratoire de Carlsberg, connu dans le monde entier, notamment par ses travaux sur le p_{H} . Il était membre d'Honneur de notre Société.

Nous avons aussi à déplorer le décès de M. SCHOEN, Chef du service des fermentations à l'Institut Pasteur, et celui de son prédécesseur dans cette fonction, le Professeur A. FERNBACH, ancien assistant d'Emile DUCLAUX, fondateur des « Annales de la Brasserie et de la Distillerie » ; tous deux laissent, dans le domaine de l'étude des diastases, une œuvre considérable. FERNBACH observa, le premier, l'effet inhibiteur des phosphates et créa le mot « tampon » si utilisé depuis.

La nouvelle de la mort du Professeur SAKURAI vient de nous parvenir : Membre d'Honneur de notre Société, il enseigna à l'Université de Tokyo de 1882 à 1919 ; il était Président du Conseil national de la Recherche au Japon et, à ce titre, il exerça une influence marquée sur les chercheurs de ce pays.

M. le Président fait part du décès du Professeur Marcel GODCHOT dans les termes suivants :

La Société Chimique vient d'être à nouveau très cruellement frappée par la mort du Professeur GODCHOT, membre correspondant de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier, ancien président de la section montpellieraine de la Société Chimique.

Je ne puis pas retracer ici, comme il le faudrait, l'œuvre si considérable et la vie si digne de notre collègue ; une notice détaillée leur sera consacrée dans notre *Bulletin*, je veux seulement rappeler brièvement ici les caractéristiques de cette œuvre qui honore grandement la science française.

GODCHOT fut un élève et un collaborateur de Jungfleisch avec lequel il publia plusieurs travaux sur les acides lactiques actifs et leurs dérivés, sur l'hydrogénation du naphthalène, etc. Il passa en 1907 une thèse remarquée sur les hydrures d'anthracène et leurs dérivés.

Mais son œuvre magistrale qui comporte un nombre considérable de publications se rattache à l'étude des dérivés de la série cyclanique et particulièrement celle des transpositions entraînant un changement de cycle que subissent les corps de cette série.

Les principaux résultats de ces recherches ont été exposés en une conférence devant la Société Chimique de France en avril 1934, et beaucoup de nos membres ont conservé un souvenir précis de ce lumineux exposé.

Les cycles en C_6 étaient assez bien connus depuis que la méthode d'hydrogénation de Sabatier et Senderens avait permis de les obtenir à partir des composés benzéniques, mais il n'en était pas de même des autres cycles que Godchot et ses collaborateurs préparent à partir des diacides : adipique pour la cyclopentanone, subérique et azélaïque pour la cycloheptanone et la cyclooctanone. Ces cétones cycliques servent de points de départ pour la préparation des divers carbures cycliques saturés ou non saturés.

GODCHOT étudie méthodiquement les relations qui existent entre la constitution de ces corps et leurs constantes physiques, point d'ébullition, densités, réfraction, viscosité, parachors, spectres Raman, etc., mais il s'attache surtout à l'étude du phénomène de changement de cycle, phénomène peu connu des chimistes qui regardaient volontiers les cycles simples comme des noyaux assez stables comparables à ce point de vue au noyau benzénique. Les travaux de Godchot et de ses élèves ont montré que, dans certaines conditions, les cycles en C_7 peuvent se transformer soit en cycles en C_6 soit en cycles en C_8 , que les cycles en C_6 peuvent eux-mêmes se transformer en cycles en C_5 .

GODCHOT, par ses qualités personnelles, son activité, sa bienveillance, attirait les jeunes chercheurs.

Il avait formé autour de lui, dans la vivante faculté de Montpellier, une véritable école, pépinière de jeunes savants enthousiastes.

L'estime de ses collègues l'avait fait désigner comme doyen de la Faculté des Sciences. Cette Faculté ne possédait, il y a quelques années, qu'un embryon d'Institut de Chimie.

GODCHOT voulait, avec raison, conserver au titre d'ingénieur chimiste de la Faculté de Montpellier une valeur indiscutable ; aussi tenait-il à n'admettre à ce titre que les licenciés ès science.

Ce n'est que grâce à de persévérants efforts que Godchot réussit en 1934 à doter sa Faculté d'un vaste Institut de Chimie doué d'un

outillage moderne et d'un enseignement solide, fournissant chaque année un nombre restreint d'ingénieurs de très haute qualité.

Les honneurs ne manquèrent pas à GODCHOT qui, titulaire en deux fois du prix Jecker, fut élu correspondant de l'Académie des Sciences. Il était officier de la légion d'honneur.

GODCHOT disparaît très prématurément en pleine activité scientifique; son état de santé donnait depuis décembre dernier d'assez graves inquiétudes aux siens. Cet état s'est subitement aggravé au début de ce mois et il succombait à une crise cardiaque le 11 février...

La Société Chimique a été représentée aux obsèques par la section de Montpellier.

J'adresse ici à nouveau, à madame GODCHOT, et à ses enfants, nos plus sincères condoléances, et l'expression de notre douloureuse sympathie.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Précis de Technologie et de Chimie Industrielle. Tome II. *Les industries des produits minéraux*, par M. P. CARRÉ, chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris. J. B. Baillière et Fils, Paris, 1939.

Valutazione biologica dei medicamente, par le Prof. Dr. Giulio BUCIARDI, Editeur G. C. Sansoni, Firenze, 1938.

Cholesterol content of the Red blood cells in man, par Georg. C. BRUN, Edit. H. K. Lewis et Cie, Londres 136, Cower Street, 1939.

La Société a reçu un pli cacheté n° 780 déposé le 24 février 1939, par M. H. CERF DE MAUNY.

M. le Président présente M. LEDERER et lui donne la parole pour une Conférence sur l'*Adsorption chromatographique*.

Les sujets suivants seront traités : 1° La méthode (appareils, adsorbants, solvants, éluants; précautions à prendre pour obtenir des séparations nettes, etc.). 2° Séparation de pigments naturels : a) pigments liposolubles (chlorophylles, caroténoïdes); b) pigments hydrosolubles (anthocyanes, flavines, ptérines). 3° Séparation de colorants synthétiques. 4° Chromatographie de corps incolores : méthodes spéciales utilisées pour rendre les zones d'adsorption visibles (transformation en dérivés colorés, emploi d'indicateurs, de réactions colorées, de la fluorescence, etc.). 5° Chromatographie de ferments, hormones et vitamines. 6° Rapports entre constitution chimique et adsorption; influence des doubles liaisons, groupes hydroxyles, carbonyles, etc. Séparation de stéréoisomères. Les limites de la méthode. 7° Chromatographie en chimie inorganique.

Cet exposé extrêmement vivant, illustré de nombreuses projections, de très belles expériences et très fortement documenté, fut longuement applaudi et donna lieu à une très intéressante discussion.

Cette conférence paraîtra au *Bulletin*.

SÉANCE DU 10 MARS 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Henri DEGUILLEM et Alexandre HALASZ.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. BOIVIN (Marcel), Ingénieur-chimiste E. P. C. I., 68, route de la Reine, Boulogne-sur-Seine (Seine), présenté par MM. LEBEAU et COURTOIS.

MULLER (Henri-Jean), Docteur ès sciences physiques, Assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg, 91, rue du Général-Conrad, Strasbourg (Bas-Rhin), présenté par MM. CORNEC et KIRRMANN.

SCHREIBER (Jean-Eugène), Pharmacien, Assistant à la Faculté de Pharmacie, 5, allée de la Robertsau, Strasbourg (Bas-Rhin), présenté par MM. VOLMAR et CORDIER.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Réactions et méthodes nouvelles d'analyse qualitative minérale, par MM. G. EMSCHWILLER et CHARLOT, Edit. Hermann et Cie, 6, rue de la Sorbonne, Paris 1939.

La thèse de Docteur ès sciences physiques de M. R. ROHMER : *Contribution à l'étude du sulfate de nickel et du sulfate de cobalt*.

La Société a reçu un pli cacheté n° 781 déposé le 7 mars par M. R. PAUL.

M. J. BOLLE, au nom de MM. G. VAVON, J. CALIN et au sien, communique : sur la *condensation des éthers chloro et bromo méthyliques avec des substances aromatiques*.

Sommelet a montré que l'éther chlorométhylrique se condense, en présence de chlorure stannique, avec les carbures aromatiques pour donner le dérivé chlorométhylé : $\text{ArH} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH}$. Nous avons constaté que cette condensation peut se faire sans catalyseur en milieu acétique ou acétoformique.

Avec cette technique on suit facilement la réaction, en dosant sur des prises d'essai l'éther qui n'a pas réagi : on l'hydrolyse par l'eau en présence de benzène et titre ClH formé.

La vitesse varie dans de très larges limites en fonction du corps mis en œuvre; les substituants ClH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , OCH_3 , OC_3H_7 , facilitent la réaction, tandis que Cl , Br , I , CH_2Cl , CO_2H , NO_2 la rendent plus difficile. Voici quelques vitesses rapportées à celle du benzène prise comme unité : toluène 3, *m*-xylène 24, mésitylène 600, anisol 1300, diméthyl-3.5-anisol > 100.000, chloromésityl-

lène 2, nitrobenzène et nitromésitylène trop petite pour être mesurée.

L'éther bromométhylque agit environ 10 fois plus vite que l'éther chloré.

Différents dérivés chlorés et bromés ont été ainsi préparés. Dans tous les cas on a pu les hydrogéner par le noir de platine ; si l'on fixe seulement 2 H on remplace le groupe CH_2Cl ou CH_2Br par CH_3 sans hydrogéner le noyau. C'est ainsi que l'on a transformé progressivement le mésitylène en hexaméthylbenzène, l'anisole en pentaméthylanisole.

L'ensemble des 2 réactions, condensation et hydrogénation, permet donc de méthyliser commodément les noyaux aromatiques.

A la suite de la communication de MM. G. VAVON, J. BOLLE et J. CALIN, M. G. DARZENS fait les observations suivantes :

En 1936 j'ai publié, en collaboration avec M. André LÉVY (*C. R.*, 1936, **202**, 73), une méthode de chlorométhylation en milieu homogène appliquée au naphthalène et à ses deux dérivés monométhylés.

Elle consiste à chauffer vers 60° dans un récipient clos un mélange d'une molécule du corps à chlorométhyliser avec une solution d'une molécule de trioxyméthylène (30 g.) dans 500 à 600 g. d'acide acétique contenant 40 à 50 g. de ClH sec. On obtient ainsi facilement les dérivés monochlorométhylés correspondant avec un rendement de l'ordre de 70 0/0 et même de 95 0/0 si on tient compte du corps récupéré. La même méthode, en remplaçant ClH par BrH , donne les dérivés bromométhylés avec un rendement plus élevé.

J'ai depuis généralisé cette méthode à d'autres dérivés aromatiques avec le même succès. Avec les homologues du benzène, il convient toutefois d'opérer à une température plus élevée (100 à 110°) et avec les corps plus difficiles à chlorométhyliser, on doit ajouter un peu de Cl_2Zn (40 g. au maximum).

En chauffant à 100° pendant 96 à 100 heures, 92 g. toluène + 300 g. acide acétique + 30 g. trioxy + 54 g. ClH sec, on obtient 120 g. environ de dérivé monochlorométhylque théorie : 140,5 soit 85 0/0 (dérivé *p* contenant un peu d'O).

Les xylènes donnent de même des dérivés monosubstitués, mais avec plus de facilité et des rendements plus élevés.

Un mélange de : 153 g. *o*-nitranisole + 30 g. trioxy + 400 g. acide acétique + 40 g. ClH + 40 g. Cl_2Zn , maintenu à 75-80° pendant 75 heures, donne le dérivé chlorométhylé pur (F. 86°) avec un rendement de plus de 96 0/0 (corps déjà préparé par M. Quelet et M^{lle} Y. Germain, *C. R.*, 1936, **202**, 1442).

La réduction des dérivés chlorométhyléniques en carbures correspondants est connue. Un brevet allemand a proposé la préparation du *p*-xylène par ce procédé. J. v. Braun (*Bull.*, 1934, **67**, 1094) a de même préparé le durol et le pentaméthylbenzène en réduisant les dérivés monochlorométhyléniques correspondants par la poudre de zinc en présence d'une solution de soude.

M. A. Lévy et moi nous avons réduits les dérivés chlorométhyléniques du naphthalène et méthylnaphthalène par l'aluminium en

présence d'alcool chlorhydrique, excellente méthode qui donne le rendement théorique.

Etant donné la difficulté que présente la préparation des éthers chlorométhyliques, d'ailleurs peu stables (rendement de l'ordre de 75 0/0) il semble que la chlorométhylation directe en solution acétique homogène soit la méthode de chlorométhylation de choix.

Elle est basée sur l'action condensante de l'acide acétique qui n'était pas connue et dont nous réclavons MM. A. Lévy et moi la priorité.

M. VAVON et ses collaborateurs reconnaissent bien volontiers la priorité indiscutable qui revient à M. Darzens quant à la chlorométhylation en milieu acétique par le trioxyméthylène et l'acide chlorhydrique. Toutefois le travail, qui vient d'être exposé par M. Bolle, traite de la condensation de l'éther chlorométhyle avec les substances aromatiques. Il doit être considéré comme une modification et une extension de la méthode que Sommelet a donné en 1913, soit dix ans avant que Blanc ne publiât la sienne, dont celle de M. Darzens constitue l'heureuse et féconde modification que l'on sait.

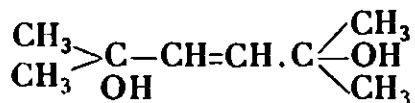
L'emploi des éthers chloro et bromométhyliques suivant la technique décrite par M. Bolle, permet une étude cinétique facile de la réaction et laisse préciser le rôle que jouent les substituants présents dans le noyau aromatique soumis à la condensation.

D'autre part M. Vavon répond à M. Amiel au sujet de ses intéressantes remarques sur la cinétique, que la réaction de l'éther chlorométhyle se prête mal à une détermination précise de l'énergie d'activation et de la constante d'action par suite des réactions accessoires qui parfois prennent une grande importance.

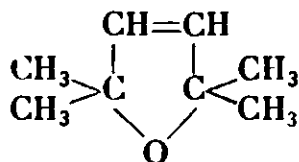
Enfin M. Vavon souligne un comportement anormal du groupe OCH_3 introduit dans le mésitylène qui retarde la réaction au lieu de l'accélérer. Peut-être cette anomalie est-elle due à une « chélation » entre O de OCH_3 et H du groupe CH_3 voisin. Ce point de vue est développé et rapproché d'autres anomalies constatées dans la vitesse de réaction des aldéhydes aromatiques *o*-hydroxylées ou méthoxylées.

M. Ch. PRÉVOST expose ses recherches sur la *déshydratation catalytique des pipérylèneglycols*. Mécanisme de la réaction.

Je rappelle tout d'abord que, tandis que la déshydratation par l'acide sulfurique dilué du glycol :



conduit uniquement à un dihydrofuran :



celle du glycol $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH-CH}_2\text{OH}$ donne, dans les mêmes conditions, un mélange d'aldéhydes :



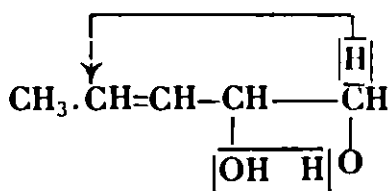
à l'exclusion de toute trace de dihydrofuran.

Moins facilement déshydratable, le glycol :



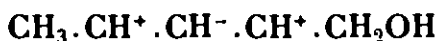
donne à peu près exclusivement le second aldéhyde, le premier s'isomérisant rapidement en le second dans le milieu réactionnel.

Dans ce dernier cas, le schéma admis par Tiffeneau et ses élèves pour la déshydratation des glycols α :



s'applique avec une légère modification, la migration de H ayant lieu ici non plus en α , mais en γ .

Pour le glycol $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH-CH}_2\text{OH}$, on peut facilement se ramener au même cas par la considération d'un ion tripolaire allylique :



résultant du départ de l'hydroxyle secondaire ; une analyse électronique plus poussée explique d'ailleurs encore mieux les résultats.

Mais ces mécanismes amènent à prévoir que le glycol :

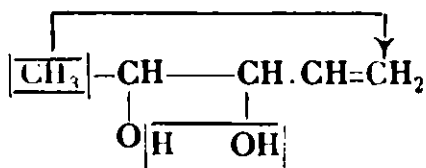


se déshydratera en fournissant la cétone :



Or, contrairement à toute attente, ce glycol, le plus stable des trois, se déshydrate lentement en fournissant, lui aussi, uniquement l'aldéhyde (II). Or on ne peut envisager son isomérisation préalable en glycol γ , l'hydroxyle n'ayant aucune raison de se fixer sur le radical qu'il vient de quitter, alors que ce départ semble devoir entraîner la déshydratation immédiate.

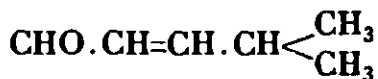
Une autre hypothèse pour expliquer la formation de l'aldéhyde, c'est le mécanisme suivant :



Mais alors le glycol :



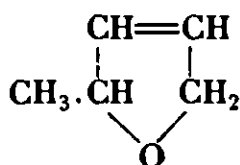
devrait dans ces conditions fournir au moins des traces de l'aldéhyde :



L'expérience montre qu'il fournit uniquement des cétoncs α - et β -éthyléniques, à l'exclusion de toute trace d'aldéhyde.

La dernière hypothèse c'est l'intervention d'un intermédiaire commun entre les 3 glycols et l'aldéhyde qui résulte de leur déshydratation.

Cet intermédiaire ne pouvait être que le dihydrofuranique :



Mais pour étayer cette hypothèse, il faudrait montrer : 1° que le corps ci-dessus s'isomérise en penténal sous l'action de l'acide sulfurique dilué; 2° qu'il le fait assez rapidement pour que toute trace de l'intermédiaire disparaisse même si on entraîne les produits au fur et à mesure de leur formation.

Or, non seulement le dihydrofuranique que M. Ou Kiun Houo a préparé dans mon laboratoire ne s'isomérise pas en penténal dans les conditions de l'expérience, mais, en présence d'acide plus concentré, il se résinifie en partie, le reste se laissant entraîner à la vapeur d'eau sans modification; il ne se forme pas trace d'aldéhyde (ou de cétone).

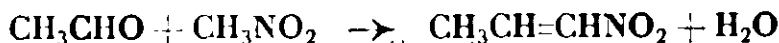
Il s'ensuit que toutes les hypothèses classiques semblent impuissantes à rendre compte des phénomènes observés.

Par contre, en supposant l'intervention du dihydrofuranique non sous sa forme de repos, mais sous une forme activée, on arrive à tout expliquer sans faire d'autres hypothèses que celles que nous avons, Kirmann et moi, exposées en 1931 (voir *Métaionie* : Prévost et Kirmann, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1931, 49, 239).

M. H. CERF de MAUNY fait l'exposé suivant :

Préparation des carbures aliphatiques mono-1 nitrés.

Les carbures aliphatiques mononitrés primaires ou secondaires peuvent donner, par condensation avec des aldéhydes aliphatiques, des alcools mononitrés. Si l'on déshydrate ces alcools nitrés, on obtient un carbure éthylénique nitré.



En hydrogénant seulement la double liaison, on prépare un carbure aliphatique mononitré pur, avec un excellent rendement.

L'auteur donne tous détails sur l'obtention et la purification des divers produits nitrés, ainsi que sur la marche de l'hydrogénation et sur le choix du catalyseur.

Cette méthode a permis de préparer les carbures mono-1 nitrés jusqu'en C_{13} (rendement 70 0/0 pour ce dernier terme); elle est applicable aux termes supérieurs.

M. R. NETTER communique sur *l'insulinate de nickel*.

La cristallisation de l'insuline nécessite la présence de certains métaux. Habituellement, c'est au zinc que l'on a recours. Soit à partir d'insuline cristallisée obtenue en présence de zinc, soit directement à partir d'insuline amorphe, nous avons préparé, en quantités notables, de l'« insulinate de nickel ». Sur ce composé, il est facile de vérifier que, dans l'insuline cristallisée, le métal n'est pas solidement fixé à la partie protéique.

Société chimique de France. — Section de Lille

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1938.

Présidence de M. A. LESPAGNOL, Vice-Président.

Etude de la constitution des solutions d'iodure de cadmium d'après leur spectre Raman et le degré de dépolarisation des raies, communication de M^{lle} M. L. DELWAULLE sur des recherches poursuivies en collaboration avec MM. FRANÇOIS et WIEMANN.

L'étude de la dépolarisation des raies Raman relatives aux solutions d'iodure de cadmium dissous soit seul, soit en présence d'iodure alcalin, dans l'eau ou les alcools : méthylique-décylique a permis d'obtenir les résultats suivants :

1° Pour les solutions d'iodure de cadmium dans les alcools octylique-décylique, on décèle uniquement la présence des molécules I_2Cd non dissociées, caractérisées comme les molécules linéaires AX_2 par une raie unique $\nu = 141,5 \text{ cm}^{-1}$ presque complètement polarisée.

2° Pour les solutions aqueuses et pour toute solution dans un alcool quelconque contenant en même temps un iodure alcalin, on trouve encore la fréquence $\nu = 144 \text{ cm}^{-1}$, mais elle ne saurait plus correspondre à la présence d'iodure de cadmium non dissocié, car quel que soit le solvant le coefficient de dépolarisation est ici au moins égal à 0,7.

Près de l'excitatrice l'enregistrement au microphotomètre permet d'identifier deux raies et non une raie large comme nous l'avions cru jusqu'à présent.

Quelle que soit la valeur du rapport I_2Cd/IK dans l'eau et quel que soit le solvant : eau, alcool amylique ou heptylique à condition d'ajouter de l'iodure de lithium à la solution, on obtient un spectre Raman caractérisé par les fréquences :

	36 cm ⁻¹	41 cm ⁻¹	116 cm ⁻¹	141 cm ⁻¹
De degré de dépolarisation...	6/7	6/7	0,1	0,7

spectre tout à fait comparable à celui de $SnBr_4$.

On a donc affaire à l'ion $(I_4Cd)^{--}$ dont la structure est analogue à celle de Br_4Sn : tétraèdre dont le Cd occupe le centre et les atomes d'iode les quatre sommets.

Pour les solutions de I_2Cd dans les alcools propylique... heptylique, on observe deux raies l'une de fréquence $141,5\text{ cm}^{-1}$ avec $\rho < 0,2$ l'autre de fréquence $\nu = 123\text{ cm}^{-1}$ n'appartient ni à $(I_4Cd)^{--}$ ni à I_2Cd . Il y existe donc certainement un complexe autre que $(I_4Cd)^{--}$; nous n'avons pas pu jusqu'à présent l'identifier avec certitude.

La benzoxylation des phénols, par M. l'abbé A. LEMAN.

Après avoir établi que le dosage de l'hydroxyde naphtholique peut être effectué, très exactement, par benzoxylation pyridinique, en suivant le mode opératoire déterminé (Cf. *Ann. Chim.* (11), 1938, 9, 409-415) l'auteur a cherché à étendre cette méthode de dosage à l'hydroxyde phénolique.

Ses recherches l'amènent à conclure qu'elle s'applique parfaitement aux mono et aux diphénols, et qu'en outre, on possède là un moyen facile de préparer les dérivés benzoylés des phénols.

Le *taux de benzoxylation* atteint 100 0/0 :

A 0,5 0/0 près, pour le phénol, l'o-crésol, le thymol, le pyrocatechine et l'hydroquinone;

A 1 0/0 près, pour le p-crésol, le p-xylénol, et la résorcine;

A 2 0/0 près pour le m-crésol et le carvacrol.

Les *benzoates obtenus* sont presque purs d'emblée, généralement sous forme de poudre cristalline blanche, et fondant de suite à 1 ou 2° près, aux points indiqués dans la littérature. — De plus le *benzoate d'o-crésol*, indiqué comme liquide, a pu être cristallisé par agitation prolongée et refroidissement énergique; les cristaux fondent à la température ordinaire.

Contribution à la connaissance du système Pd-H₂,

par M. A. MICHEL.

Les deux phases α et β que peuvent former le palladium et l'hydrogène ont été étudiées par de nombreuses méthodes et caractérisées par leur paramètre cristallin et leurs propriétés électriques,

magnétiques et mécaniques. Les teneurs en gaz sont données par la méthode Chaudron-Moreau (1).

La phase α s'étend du palladium pur jusqu'à Pd_3H : elle résulte de l'insertion d'hydrogène dans les lacunes octaédriques du réseau à faces centrées du métal. Cette insertion provoque une augmentation légère de paramètre (de 3.882 à 3.885) responsable de la baisse de susceptibilité magnétique, et une distorsion du réseau (raies de diffraction floues) qui provoque une augmentation de résistance et de dureté (de 47 à 170).

Dans la phase β , nous avons atteint le composé PdH , jamais obtenu jusqu'ici, en opérant un changement électrolytique à -40° . Cette phase β se distingue par toutes ses propriétés de la phase α : son réseau est cependant cubique à faces centrées comme celui du palladium.

L'extraction de l'hydrogène réalisée à froid par la méthode Chaudron-Moreau permet de maintenir intact le réseau-métallique dilaté par l'hydrogène. A la suite de cette opération, aucune des propriétés physiques n'est modifiée : il faut un recuit prolongé vers 600° pour rendre au palladium dégazé des propriétés en accord avec sa composition.

L'identité de répartition des atomes de palladium dans les phases α et β fait penser que, à température assez élevée et sous pression d'hydrogène, il doit y avoir passage continu du palladium pur jusqu'à la limite PdH de la phase β .

Solubilité du fer dans FeO stable, par M. J. BÉNARD.

Dans une précédente communication (2) nous avons montré que le protoxyde de fer subit un accroissement notable de paramètre cristallin par recuit en présence de fer, le paramètre de la solution solide limite étant d'autant plus grand que la température est plus élevée.

Nous déterminons dans ce travail la valeur absolue de cette solubilité et sa variation en fonction de la température.

Le protoxyde de fer est recuit sous vide en présence de quantités connues et progressivement croissantes de fer, les phases sont amenées par trempe, à la température ordinaire et leur paramètre cristallin déterminé à 0,0003 Angström près par notre méthode d'analyse aux rayons X utilisant les diagrammes en retour avec étalon. A 850° la courbe linéaire de variation accuse une cassure pour 4,7 0/0 de fer, teneur correspondant à la saturation de FeO par le fer à cette température.

En rapprochant ce résultat de nos travaux antérieurs, on déduit que la solubilité du fer dans FeO croît de 2 0/0 à 5 0/0 lorsque la température passe de 580° à 980° . A partir de 850° la variation de solubilité devient très réduite.

(1) L. MOREAU, G. CHAUDRON, A. PORTEVIN, *C. R.* 1935, 201, 212. — L. MOREAU, Thèse Lille, 1938. — G. CHAUDRON, A. PORTEVIN, L. MOREAU, *C. R.*, 1938, 207, 235.

(2) *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1938, 5, 587.

La considération des rayons ioniques du fer ($R=0,83$) et de l'oxygène ($R=1,32 \text{ \AA}$) exclut l'hypothèse d'une solution solide de substitution et conduit à assigner aux ions fer supplémentaires une position en insertion dans les intervalles du réseau.

Etude par rayons X du revenu des solutions solides Al-Mg,
par M. P. LACOMBE.

Une étude précédente électrochimique nous avait montré que la décomposition de la solution solide aluminium-magnésium était très différente suivant la température du revenu. La méthode de Debye et Sherrer ne nous permettait pas de suivre avec une précision supérieure au $1/100$ d'Å la variation du paramètre de la solution solide au cours de sa décomposition. L'emploi de « diagrammes en retour » et la juxtaposition au diagramme de l'alliage étudié de celui d'une substance étalon nous assure au contraire une précision de $0,0002 \text{ \AA}$ sur la mesure du paramètre. C'est ce qui nous a permis de mettre en évidence pour des solutions solides à 13,5 0/0 et 12 0/0 de Mg, une élévation du paramètre au début du revenu à 200° précédant la contraction normale due à la précipitation du composé Al_3Mg_2 . Cette augmentation très nette du paramètre ($4,111_3$ à $4,115_6$ pour le 13,5 0/0 et $4,102_8$ à $4,106_4$ pour le 12 0/0) est accompagnée d'un affinement des raies : on ne peut donc expliquer ces maxima de paramètre par un enrichissement local en magnésium de certains individus cristallins au détriment d'autres, ce qui produirait un flou d'hétérogénéité. Cette dilatation du réseau avant précipitation, ainsi qu'une étude par dilatométrie et conductibilité, nous ont amené à émettre l'hypothèse d'une migration en phase homogène des atomes de magnésium dissous qui viendraient occuper dans le réseau de la solution solide des positions privilégiées. Cet arrangement ne pourrait se produire qu'aux températures de revenu inférieures à 280° .

Le potentiel cathodique du fer, communication de M. R. REILLER
présentée par M. P. LACOMBE.

On ne peut pas songer à classer au point de vue de la corrosion différentes nuances d'acier par une simple mesure de potentiel de dissolution. En effet le potentiel final mesuré n'a qu'une valeur statistique : il dépend de la surface et du nombre des petits éléments locaux qui aboutissent à la rouille totale de la surface étudiée. Il est donc nécessaire de mesurer le potentiel sur une surface entièrement anodique ou entièrement cathodique. Ceci est réalisé en montant une pile fonctionnant par différence de concentration en oxygène. A l'anode non aérée, le fer est actif c'est-à-dire qu'il émet des cations dans la solution et qu'il s'attaque. Son potentiel est d'environ $-0,70$ volt. A la cathode, le fer reste inattaqué : il est passif : son potentiel est voisin de $-0,40$ volt. La différence entre les potentiels anodique et cathodique $E_A - E_c$ permet alors de classer les différents aciers.

De plus la corrosion électrochimique produite par les piles locales dépend essentiellement de la vitesse de dépolarisation des cathodes, c'est-à-dire de la vitesse de combustion de l'hydrogène sur la surface cathodique. La mesure du potentiel de la cathode de fer chargée d'hydrogène en fonction du temps permet de se rendre compte que la vitesse de dépolarisation dépend dans le cas du fer aussi bien de son état de surface que de sa teneur en impuretés. En particulier le classement de certaines nuances d'acier est le même au point de vue de la mesure de vitesse de dépolarisation qu'au point de vue vitesse de corrosion en milieu sulfurique.

Structure et gonflement de la fibre de lin, par M^{lle} V. BOSSUYT.

Des caractères morphologiques de la fibre de lin ont été observés par gonflement de la fibre naturelle et de la fibre dégradée par attaques chimiques ménagées.

Les micrographies obtenues ont montré que la paroi de la fibre est constituée par trois membranes différenciées :

1° Membrane externe continue formée de couches fibrillaires à structure hélicoïdale et dans laquelle la longueur des fibrilles est supérieure ou égale à 100 μ (membrane primaire) ;

2° Une couche médiane formée de fibrilles parallèles à l'axe de fibre et dans laquelle on observe des « flexures » correspondant aux accidents transversaux visibles entre nœuds croisés (membrane secondaire) ;

3° Une partie centrale discontinue constituée par des tronçons de longueur égale à environ 100 μ forme la membrane tertiaire.

Ces unités de structure présentent en outre des discontinuités qui les réduisent à des unités plus courtes et dont la longueur est égale à la distance entre les accidents transversaux observés dans la membrane secondaire (environ 40 μ). Les figures de gonflement obtenues suggèrent l'existence de membranes non cellulósiques qui enveloppent ces unités de structure, comme l'a postulé Lüdcke.

Par ailleurs il a été observé que les modifications morphologiques de la fibre gonflée sont dues à la déformation des tronçons de la membrane tertiaire qui tendent à devenir sphériques sous l'action du réactif de gonflement, cette déformation entraînant la contraction des couches à structure fibrillaire. Des micrographies ont été données à l'appui de cette explication.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux

SÉANCE DU 21 JANVIER 1939.

*Présidence de M. QUELET, Président.**Sur l'hydrogénation de l'acide abiétique,*

par MM. Georges BRUS et E. LÉVY.

L'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$, de constantes : F. 171° , $(\alpha)_D = -103^\circ$, a été hydrogéné au nickel, en acide dihydroabiétique.

Par cristallisation fractionnée dans l'alcool à 80° , trois acides dihydroabiétiques, provisoirement désignés par A, B et C, ont été séparés. Leur indice de sulfocyanogène est 80 ; l'indice théorique, correspondant à la double liaison restant dans la molécule étant 83.

Acide A (le moins soluble) F. $143-144^\circ$; $(\alpha)_D = +41^\circ,8$; $(\alpha)_v = +47^\circ,3$.

Acide B; F. 186° ; $(\alpha)_D = -39^\circ,9$; $(\alpha)_v = -45^\circ,3$.

Acide C (le plus soluble) F. $134-135^\circ$; $(\alpha)_D = +20^\circ$; $(\alpha)_v = +22^\circ,6$.

Les recherches sont continuées.

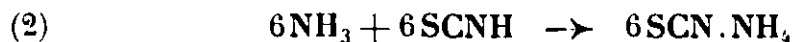
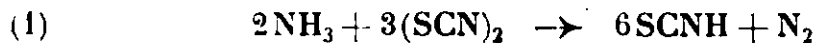
Action du sulfocyanogène sur l'ammoniac,

par MM. Georges BRUS et Pierre MESNARD.

Un courant de NH_3 sec, passant dans une solution de $(SCN)_2$ dans CCl_4 provoque la formation d'un précipité jaune, constitué de sulfocyanogène polymérisé et de sulfocyanate d'ammonium.

La formation de $SCN-NH_4$ implique la formation préalable de $SCNH$ par suite de la déshydrogénation de NH_3 par $(SCN)_2$.

Il résulte en effet de nos expériences que la formation de $SCN.NH_4$ se fait en deux temps et peut se formuler:



D'où la réaction globale :



L'étude de cette réaction a été faite de la manière suivante : un volume connu de NH_3 sec, contenu dans une burette de Bunte, est envoyé dans une solution de $(SCN)_2$ dans CCl_4 , placée dans un

petit ballon. Les gaz (N_2 + excès de NH_3) sont recueillis sur du mercure, dans une deuxième burette de Bunte. NH_3 est absorbé par SO_4H_2 dilué. (Les volumes indiqués ci-dessous ont été ramenés aux conditions normales.)

Première expérience (réaction 1).

39,5 cm³ de NH_3 sec, réagissant sur 100 cm³ d'une solution 2N/3 de $(SCN)_2$ dans CCl_4 ont donné 20,5 cm³ de gaz, constitué uniquement par de l'azote.

Volume d'azote correspondant à 39,5 cm³ de NH_3 , calculé d'après la réaction 1 : 19,8 cm³.

Deuxième expérience (réaction 3).

61,7 cm³ de NH_3 réagissant sur 100 cm³ de la solution de $(SCN)_2$ précédente, ont donné 10,3 cm³ d'un mélange gazeux contenant 7,1 cm³ d'azote et 3,2 cm³ d'ammoniac.

Volume de NH_3 entré en réaction : 58,5 cm³.

Volume d'azote correspondant, calculé d'après la réaction 3 : 7,3 cm³.

Dosage du sulfocyanate d'ammonium formé : on a utilisé 18,8 cm³ de $NO_3Ag N/10$ qui correspondent à 0,143 g. de $SCN.NH_4$.

Quantité de $SCN.NH_4$ correspondant à 58,5 cm³ de NH_3 , calculée d'après la réaction 3 : 0,148 g.

Préparation des α - et β -chlorométhoxystyrolènes,

par MM. R. QUELET et J. ALLARD.

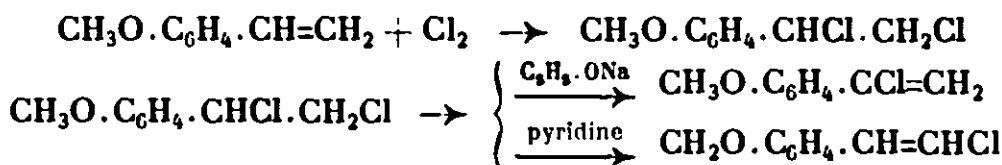
Dans une communication précédente (1), les auteurs ont fait connaître une méthode de synthèse du para-méthoxy- α , β -dichloréthylbenzène consistant à condenser le monochloracétal avec l'anisol en milieu chlorhydrique.

Les dérivés dichloroéthylés que l'on peut ainsi obtenir présentent de l'intérêt car ils permettent de passer, à volonté, soit à l' α soit au β -chlorométhoxystyrolène correspondant, suivant qu'on les traite par l'éthylate de sodium ou par la pyridine.

Les auteurs ont préparé quelques-uns de ces dérivés dichlorés en lixant directement une molécule de chlore sur la chaîne latérale des méthoxystyrolènes qu'ils obtiennent par déchlorhydratation sur la pyridine des méthoxy- α -chloroéthylbenzène (2). Ils ont ensuite soumis ces dichlorures aux traitements déjà indiqués à l'éthylate de sodium et à la pyridine, de façon à réaliser la série des transformations suivantes :

(1) Section de Bordeaux, Séance du 2 juillet 1938.

(2) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1934, 1, 905 ; [5] 1936, 3, 953.



Partant du para-méthoxystyrolène, on obtient ainsi l' α - et le β -chloro-para-méthoxystyrolènes qui ont déjà été décrits.

Appliquée à quelques homologues du para-méthoxy-styrolène (méthyl-3-méthoxy-4-styrolène, méthoxy-2-méthyl-5-styrolène, méthyl-2-méthoxy-4-isopropyl-5-styrolène), la méthode a permis de préparer la série des chlorures éthyléniques correspondants qui seront décrits dans un mémoire détaillé.

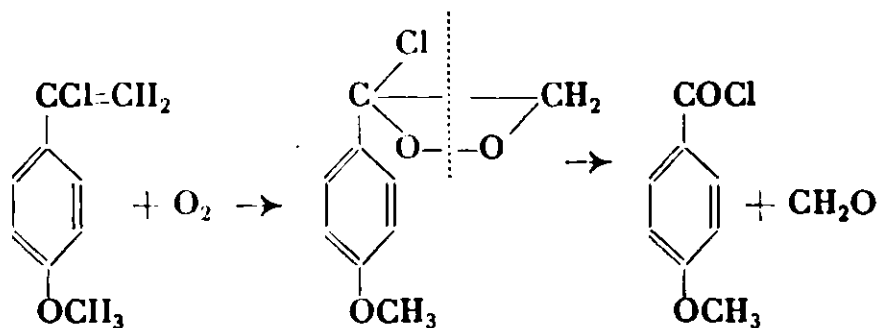
Sur la fixation de l'oxygène par le para-méthoxy- α -chloro-styrolène, par MM. R. QUELET et J. ALLARO.

Le para-méthoxy- α -chlorostyrolène est un composé très instable qui s'altère très rapidement au contact de traces d'oxygène. Abandonné dans un flacon, il se colore en rouge et dégage abondamment de l'acide chlorhydrique ; au bout de quelques jours, il est transformé en une résine brune de laquelle on peut extraire une faible proportion d'un produit rouge donnant avec l'alcool ou l'acide acétique une solution jaune douée d'une intense fluorescence verte.

Cette condensation est précédée d'une oxydation, car le chlorure est stable dans un atmosphère privée d'oxygène.

Agité en présence d'oxygène pur, le méthoxy- α -chlorostyrolène s'oxyde rapidement et fixe en quelques heures environ $3/2 \text{ O}_2$ par molécule-gramme. On obtient une masse brune dégageant de l'acide chlorhydrique qui, traitée par l'eau, fournit une solution renfermant de l'acide anisique et de l'aldéhyde formique ; il reste un résidu résineux important.

La réaction d'oxydation est analogue à celle qui a déjà été signalée par Dufraisse (3) dans le cas de l' α -chlorostyrolène :



Il se forme un peroxyde instable qui se dissocie en chlorure d'anisoyle et aldéhyde formique. Après hydrolyse, on ne retrouve sous forme d'acide anisique qu'une faible partie du chlorure d'anisoyle qui a dû prendre naissance ; la majeure partie disparaît dans des réactions de condensation dont le mécanisme n'est pas élucidé.

(3) DUFRAISSE et VIEL, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1925, 37, 876.

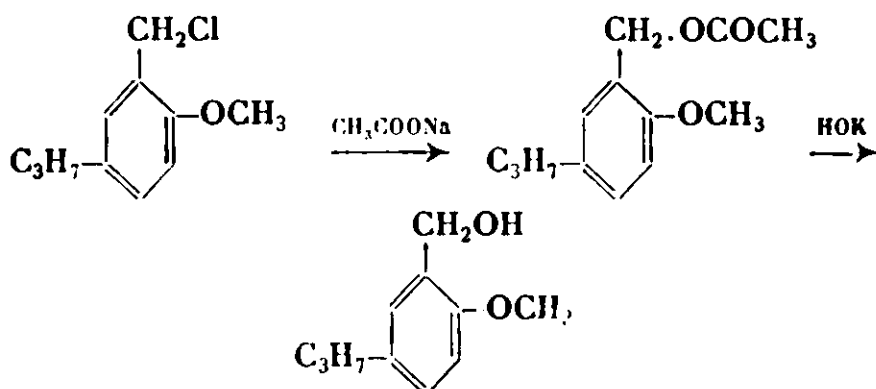
Dans les produits de l'oxydation, on ne retrouve pas le composé fluorescent qui prend naissance en présence d'une quantité limitée d'oxygène.

L'ozone se fixe également sur le paraméthoxy α -chloro-styrolène et après hydrolyse on obtient presque quantitativement de l'acide anisique et du méthanol. On n'observe pas la résinification signalée plus haut.

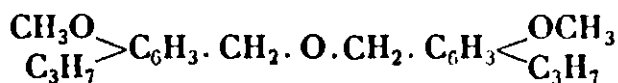
*Synthèse de l'alcool méthoxy-2 propyl-5 benzylique
et de quelques dérivés, par MM. R. QUELET et J. DUCASSE.*

Le para-propylanisol, traité par le formol et l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc fournit avec un bon rendement le méthoxy-2 propyl-5 α -chlorotoluène (4). En effectuant cette réaction avec une quantité de produits de l'ordre de la molécule-gramme les auteurs ont constaté qu'il se formait également une faible proportion de diméthoxy-2.2' dipropyle-5.5' diphénylméthane : $C_{21}H_{28}O_2$, bouillant vers 230° sous 16 mm. et cristallisant dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 51° .

Le chlorure de méthoxy-2 propyl-5 benzyle réagit rapidement sur l'acétate de sodium en solution acétique pour donner l'ester de l'alcool benzylique correspondant. On passe facilement à cet alcool en saponifiant l'ester par la potasse en solution hydro-alcoolique :



L'alcool méthoxy-2 propyl-5 benzylique que l'on prépare ainsi avec un rendement de 50 0/0 par rapport au propylanisol initial est un liquide huileux inodore, $E_{b_{16}}$: 163° , $d_4^{20}=1,044$, $n_D^{20}=1,5282$. Il donne une phényluréthane fondant à 53° . Chauffé avec une trace d'acide chlorhydrique, il se déshydrate en fournissant l'éther-oxyde symétrique : $C_{22}H_{30}O_3$:



$E_{b_{16}}$: $240-245^\circ$, paillettes incolores (alcool), F. 62° qui se décompose à la distillation sous la pression normale, suivant un mécanisme déjà indiqué (5) en donnant naissance à de l'aldéhyde méthoxy-2 propyl-5 benzoïque.

(4) R. QUELET et J. DUCASSE, Séance du 26 novembre 1938 de la section de Bordeaux.

(5) R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1936, 3, 1799.

Parmi les autres dérivés de cet alcool, les auteurs ont préparé les éthers méthylique et éthylique en traitant le chlorure initial par le méthylate et l'éthylate de sodium.

Ces composés présentent les constantes suivantes :

Ether méthylique (méthoxy-2 propyl-5 α -méthoxy-toluène) : $C_{12}H_{18}O_2$: liquide peu odorant, $E_{b_{16}}$ 141°, $d_4^{18} = 0,999$, $n_D^{18} = 1,5080$.

Ether éthylique (méthoxy-2 propyl-5 α -éthoxytoluène) $C_{13}H_{20}O_2$: liquide, $E_{b_{16}}$: 147°, $d_4^{18} = 0,978$, $n_D^{18} = 1,5034$.

L'azote aminé et l'azote amidé dans les vins de Bordeaux.

par MM. J. RIBÉREAU-GAYON et E. PEYNAUD.

L'azote aminé se titre facilement et avec précision dans les vins par la méthode classique de Sorensen, en opérant sur un volume un peu important de liquide, 50 cm³ par exemple, en suivant la neutralisation à la touche avec la phénolsulfonephtaléine comme indicateur. La défécation barytique permet un titrage correct dans les vins sullités et les vins rouges.

L'azote amidé des vins est l'azote ammoniacal hydrolysable en milieu acide. Pour l'évaluer, on procède à l'hydrolyse en solution chlorhydrique (100/0 de ClH) à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. On dose NH_4 libéré par différence avec un témoin non hydrolysé. L'hydrolyse de la fonction amide est complète après 30 minutes d'ébullition, et le résultat obtenu ne varie pas ensuite si on prolonge le chauffage, même pendant 4 heures. La très faible proportion d'azote amidé contenue dans les vins oblige à employer des volumes importants de prise d'essai ; nous opérons sur 200 cm³ de vin. Le titrage final se fait avec la soude N/20.

Ces méthodes ont été appliquées à une quarantaine de vins blancs de Bordeaux et à autant de vins rouges, d'années diverses. L'azote total, le cation NH_4 ont été également évalués. Voici les valeurs extrêmes et moyennes obtenues, en mg. de N par litre :

					Pourcentage d'N organique à l'état de		
		N total	NH ₄	NH ₃	N amidé		
		NH₄ N amidé					
Vins blancs	{	77	0	10	1,1	9,8	0,6
		à	à	à	à	à	à
		377	14	67	7,3	26,2	5,1
		Teneurs moyennes	185	5	33,6	2,6	18,3
Vins rouges	{	143	1	41	1,4	18,6	0,6
		à	à	à	à	à	à
		666	71	131	5,6	42,2	2,3
		Teneurs moyennes	330	17,9	80	3,5	26,4

Les vins rouges de Bordeaux ont davantage d'azote total que les vins blancs, presque le double en moyenne, et encore davantage d'acides aminés et d'azote ammoniacal. Le pourcentage d'azote aminé calculé par rapport à la teneur en azote organique est également plus élevé dans les vins rouges, tandis que l'azote peptonique est proportionnellement plus faible, comme si ces vins subissaient

une protéolyse plus avancée. Ces différences tiennent au mode de vinification des vins rouges qui fermentent en présence des pelli-
cules et des pépins, avec des cuvaisons longues. Elles tiennent
aussi aux fermentations bactériennes que subissent ces vins. Les
bactéries malolactiques désaminent de petites quantités d'amino-
acides et augmentent ainsi légèrement NH_4 . Un peu d'azote amidé
disparaît également au cours de cette fermentation.

La fonction amide se trouve à des concentrations proportionnel-
lement identiques, dans les vins blancs et les vins rouges.

Une certaine relation existe entre la quantité des vins et la
teneur en azote total, non pas par action organoleptique directe,
mais parce que la teneur en azote est en quelque sorte le témoin de
conditions favorables à la qualité, tributaire de l'année, de la vini-
fication, du cépage, de la culture.

Le comportement de l'azote a encore été étudié au cours de la
maturation du raisin en 1937, et en 1938, sur 9 cépages différents,
dans les Graves et dans les Palus; les prises d'échantillons étaient
effectuées tous les dix jours. Pendant la maturation, N total
augmente de façon considérable, tandis que NH_4 diminue plus ou
moins nettement suivant le cépage, l'année. N aminé augmente
aussi pour sa part de manière continue, mais pas proportionnelle-
ment aussi vite que N total. La protéosynthèse semble s'accuser
de plus en plus pendant la maturation du fruit : dans les raisins
verts NH_4 constitue les deux-tiers ou les $\frac{4}{5}$ de l'azote total, NH_2 la
moitié ou le tiers de l'azote organique; dans les raisins mûrs, NH_4
ne représente plus que le dixième de l'azote total, et NH_2 , le $\frac{1}{4}$ ou
le $\frac{1}{8}$ de l'azote organique.

Société Chimique de France. — Section de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE DU 3 FÉVRIER 1939.

Séance en commun avec la Société Française de Physique. Section
de Strasbourg sous la *Présidence* de M. KIRRMANN, *Président*.

Répartition de certains ions dans les solutions d'albumine,
par L. AMBARD et M^{lle} S. TRAUTMANN.

Le principe de la technique utilisée pour cette étude est le sui-
vant. Les molécules d'albumine attirent l'eau qui les entoure et
d'autant plus énergiquement qu'on est plus proche de la micelle
d'albumine. Il s'ensuit que si l'on ultraliltre une solution d'albu-
mine brassée durant toute l'opération, on recueillera successive-
ment des liquides correspondant aux différentes couches d'eau qui

entourent le noyau d'albumine en partant de celle qui en est la plus éloignée pour finir par celle qui en est la plus proche. Si l'on applique cette technique à des solutions alcalines d'albumine préalablement appauvries en électrolytes par dialyse, on constate que la concentration du chlore va progressivement en diminuant,

Si l'on répète pareille expérience avec des solutions d'albumine contenant des concentrations différentes de chlore, on voit que la chute de concentration absolue est la même dans toutes les expériences si l'on compare des tranches d'ultrafiltrats homologues. Si au lieu d'introduire dans la solution des chlorures on y introduit ou bien des iodures ou bien des sulfates, le phénomène observé est le même et, de plus, on voit que les chutes de concentration (exprimées en concentrations valentaires) sont identiques.

En ce qui concerne les cations, les expériences ont été moins nombreuses et permettent seulement de conclure que la concentration du sodium par exemple, varie dans les ultrafiltrats successifs.

La conclusion que l'on peut tirer de ces faits est que : 1° au moyen de la technique précitée on peut mettre en évidence que la concentration des électrolytes dans le liquide intermicellaire n'est pas uniforme ; 2° que ces variations de concentration du liquide intermicellaire sont dues à des phénomènes électrostatiques.

Le très vivant exposé de M. AMBARD a été suivi d'une intéressante discussion à laquelle ont pris part tant les physiciens que les chimistes.

SÉANCE DU 8 FÉVRIER 1939.

Présidence de M. KIRRMANN, Président.

Renouvellement du Bureau.

Président : M. CORDIER.
Secrétaire : M. SCHREIBER.
Trésorier : M. LAURENT.

Précipitation des bases organiques par le sel de Reinecke en chimie analytique et en toxicologie, par P. DUQUÉNOIS et M^{lle} FALLER.

Les auteurs ont précisé les conditions d'emploi du sel de Reinecke pour précipiter les bases organiques : température, addition de sels neutres, lavage à l'éther, dessiccation du précipité. ils ont étudié les points suivants :

1° *La recherche microcristalline de traces de certaines bases à côté d'autres substances :*

L'aspect microcristallin des reineckates permet de les différencier. Application à la recherche de 2/10 mg. d'aconitine ; recherche de 1 partie de brucine à côté de 500 parties de strychnine.

recherche des produits d'hydrolyse de la cocaïne *in vivo* ou dans le cadavre.

2° *La précipitation quantitative dans les conditions énoncées :*

Une trentaine d'alcaloïdes et une vingtaine de bases aminées ont été dosés par pesée du reineckate. Certains reineckates sont assez solubles dans l'eau (méthylecgonine, méthylguanidine). D'autres le sont moins, mais trop encore pour permettre un bon dosage pondéral. D'autres enfin sont précipités quantitativement et la pesée du reineckate est plus avantageuse que celle du silicotungstate (morphine, pilocarpine, trigonelline).

Le réactif étant coloré, il est possible de doser une base aminée ou alcaloïdique en comparant au colorimètre la teinte du filtrat et celle du réactif de titre connu en Cr. Par différence on en déduit la quantité de base organique. La méthode, qui est nouvelle, s'est révélée d'une bonne précision pour des doses faibles, de l'ordre de 1 à 2 milligrammes d'alcaloïde.

3° *La séparation quantitative de certaines bases organiques :*

En dehors des séparations déjà proposées en chimie biologique (amines secondaires et tertiaires) on a étudié celles de l'arginine et de l'histidine, de la strychnine et de la brucine, et le fractionnement de certaines ptomaines.

Une note détaillée paraîtra au *Bulletin*.

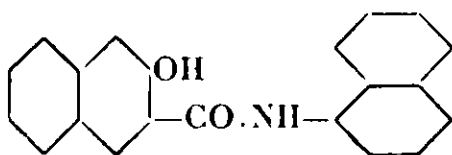
*Sur un nouvel indicateur fluorescent sensible
le N. D. β -naphthazol, par M. J. VOLMAR.*

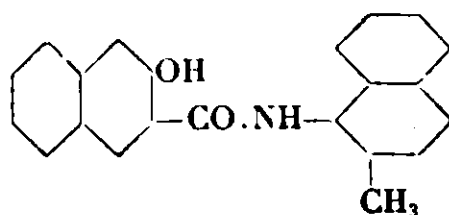
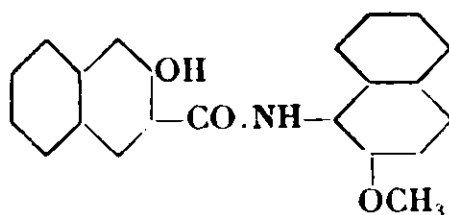
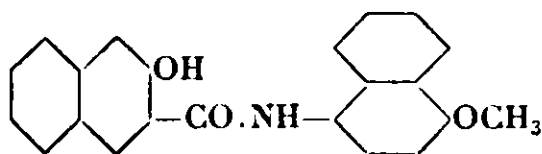
Au cours de nos recherches antérieures (*Bull. Soc. Ch.* [4], t. 41, p. 774 et t. 43, p. 813), nous avons montré que parmi les nombreuses substances fluorescentes essayées, les seules qui pouvaient pratiquement être employées comme indicateurs étaient l'ombelliférone et l'acridine, cette dernière s'appliquant spécialement au titrage de l'ammoniaque. Le virage de l'ombelliférone est sensible, assez net à observer, mais sa fluorescence bleue est souvent gênée par des luminescences de même couleur provenant de substances étrangères.

M. Dérivé a récemment signalé (*Ann. Ch. Anal.*, 1936, 18, 289) que certains dérivés du β -naphthol, les β -naphthazols présentent en milieu alcalin une fluorescence intense jaune verdâtre, disparaissant pour un p_H déterminé, voisin de 8,5 en général.

Nous avons étudié, comparativement à l'ombelliférone, quelques-uns de ces naphthazols au point de vue de leur emploi en acidimétrie et alcalimétrie :

N₃B β -naphthazol



ND β -naphthazolNF β -naphthazolNRL β -naphthazol

Nous les avons employés en solutions alcooliques à 1/100, à la dose de quelques gouttes.

Nous sommes ainsi arrivés aux résultats suivants :

1° Pour le dosage des acides ou des bases fortes, en solutions moyennement concentrées et surtout très dilués (N/100, N/500) le naphthazol ND est aussi sensible que l'ombelliférone ; le virage du jaune verdâtre à l'extinction est très net, très facile à saisir et n'est pas gêné par des luminescences bleuâtres étrangères ;

2° Pour le dosage d'un acide faible (acides organiques), le naphthazol ND peut encore remplacer l'ombelliférone, car, si sa sensibilité est un peu plus faible, son virage est plus net ;

3° Pour le dosage de l'ammoniaque, le N.D-naphthazol est préférable à l'ombelliférone, mais ne peut néanmoins remplacer l'acridine qui reste dans ce cas l'indicateur de choix ;

4° Les autres naphthazols essayés sont nettement inférieurs au N.D-naphthazol.

Le N.D. β -naphthazol est donc un indicateur fluorescent d'emploi très général, susceptible de remplacer l'ombelliférone, et qu'il est très facile de se procurer dans le commerce.

Sur la viscosité des complexes,
par MM. HUGEL et CLAIRBOIS.

Pour avoir des renseignements plus précis de l'influence de l'association moléculaire sur la viscosité nous avons eu recours à des complexes moléculaires organiques.

En effet, des complexes moléculaires qui résultent de la réunion de deux ou plusieurs molécules qui sont réunies entre elles par des valences secondaires et qui sont plus ou moins dissociables sous l'influence de la température, doivent se comporter sensiblement comme des molécules associées.

Nous nous sommes bornés provisoirement à savoir si ces com-

plexes se comportent comme une unité mécanique, c'est-à-dire, augmentent la viscosité, et ensuite si la dissociation de ces complexes en molécules simples a une action sur la courbe de viscosité. Nous nous sommes adressés dans ce but au système aniline-phénol qui forme un complexe moléculaire composé d'une molécule aniline et d'une molécule de phénol.

Ce complexe est déjà dissocié à raison de 40 0/0 à son point de fusion. On peut donc admettre qu'à une température croissante la dissociation s'accroît. Nous avons constaté :

1° Une augmentation très nette de la viscosité par rapport à celle des constituants, d'où il faut conclure que des molécules réunies par des valences secondaires peuvent parfaitement se comporter comme des unités mécaniques ;

2° Nous n'avons constaté aucune influence précise sur la courbe viscosité/température, celle-ci étant, mathématiquement parlant, très voisine de celle du phénol.

Par des considérations théoriques qui seront exposées ailleurs, on est arrivé à la conclusion qu'il serait possible de déterminer par la méthode viscosimétrique le rapport des degrés d'association du phénol à celui de l'aniline, s'il était possible de déterminer le degré de dissociation du complexe par une autre méthode.

SÉANCE DU 22 FÉVRIER 1939.

Présidence de M. CORDIER, Président.

En ouvrant la séance, M. CORDIER adresse un respectueux hommage à la mémoire du brillant chimiste organicien, M. GODCHOT, Doyen de la Faculté des Sciences de Montpellier, dont la disparition prématurée atteint profondément la Chimie Française.

Conférence de M. M. BADER, docteur ès sciences « *Sur le rôle du groupement sulfonique en chimie tinctoriale* ».

Cette conférence très documentée a été suivie avec le plus grand intérêt et a été chaleureusement applaudie.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1939.

*Présidence de M. DŒUVRE, Président.**Simplification de la méthode de mesure relative de la tension superficielle par le même tube capillaire, à l'usage du chimiste.*

M. DUCH expose ce qui suit :

Dans un travail antérieur (*) nous avons indiqué une variante de la mesure relative de la tension superficielle par les tubes capillaires. Le repérage de la position du zéro au bas de la colonne de liquide avec une lunette est assez délicat pour le chimiste. On peut tourner la difficulté à l'aide de l'artifice suivant.

Il n'est plus question de former des gouttes au bas du capillaire mais de disposer le zéro de la graduation dans le plan de la surface libre du liquide contenu dans une cuvette.

Dans ce but, la tige de thermomètre 0-360 (**) débouchée aux deux extrémités est coupée au couteau à verre vers : 1° puis montée à frottement légèrement dur dans un bouchon de telle sorte qu'elle soit normale à l'une des bases où débouchera la section ainsi faite en vue de son rodage. Le trou du capillaire est obturé, au préalable avec un peu d'amalgame d'argent (amalgame des dentistes). On use ensuite l'excès de tige sur une glace enduite de potée d'émeri fine humectée d'eau en frottant la base du bouchon et partant la tranche de la tige jusqu'à ce qu'elle se situe au milieu du trait zéro en surveillant l'avancement à la loupe. Le trou est ensuite débouché par immersion dans l'acide nitrique. Après lavage à l'eau distillée, à l'alcool absolu et séchage à l'étuve à 100° par un courant d'air de trompe filtré on obtient un capillaire propre aux mesures.

Le placement de la tranche zéro dans le plan de la surface libre du liquide est obtenu à l'aide d'une pointe de métal ou de verre immergée et immobile affleurant la surface sur laquelle elle viendra se reposer au moment de la mesure. Avant d'amener le contact de la tranche avec la surface on assure l'affleurement par des additions progressives de liquide en observant par-dessous le rapprochement de la pointe avec son image réfléchie sur la face inférieure de la surface. Cette opération est faite à la loupe au travers de la paroi du petit cristalliseur contenant le liquide. La tranche venant ensuite en contact avec la pointe, le zéro sera ainsi très exactement

(*) Thèse de doctorat, Paris, 1937 et *Bull. Soc. Chim. France*, n° 3, 15 février 1937, p. 10.

(**) Il va sans dire qu'il conviendra d'enlever le vernis des graduations en les frottant avec un chiffon imprégné d'acétate d'amyle.

dans le plan de la surface libre du liquide. L'opération répétée avec un liquide étalon nous donnera la tension superficielle du liquide à la température de l'expérience en contact avec l'air.

Si l'on veut la tension superficielle du liquide en contact avec sa vapeur pour un point quelconque de la courbe de vaporisation, au-dessous d'une atmosphère, on devra enfermer le dispositif précédent. On placera le capillaire dans un matras cylindrique portant à son extrémité inférieure une pointe axiale de verre repoussée qui servira à l'affleurement. Au $1/4$ de la hauteur, en bas, trois autres pointes repoussées à 120° permettront le centrage du capillaire maintenu un peu au-dessus de la pointe par un fil fin de métal attaché à deux électrodes de platine traversant le col du matras. Ce dernier est formé par un tube de verre de 10 mm. et de 4 à 5 cm. de long pour raccorder l'ensemble à la trompe. Avant la mesure on met du liquide jusqu'à un peu au-dessus de la pointe axiale : on porte au thermostat, on fait le vide et on attend que l'affleurement se produise par une ébullition progressive. Ce résultat acquis, on ferme le robinet placé à la sortie du matras sur le circuit de la trompe et on fait passer le courant d'une batterie d'accumulateurs ou d'un transformateur à bas voltage dans le fil de suspension. Il se rompt aussitôt et le capillaire libéré vient reposer, la tranche au zéro, sur la pointe axiale du matras. La situation du ménisque au-dessus de la surface libre est ainsi déterminée très exactement, sous réserve des corrections de forme du ménisque usuelles. En répétant l'opération avec le liquide étalon on calculera avec les densités la tension superficielle du liquide inconnue.

Action du gaz sulfureux sur le baryum ; par P. REMY-GENNETÉ.

Le baryum, obtenu par le procédé aluminothermique de Guntz, puis redistillé, est soumis, sans avoir été mis au contact avec l'air, à l'action du gaz sulfureux sec, dans des conditions identiques à celles employées pour le calcium (voir communication précédente du 20 janvier).

Dans ces conditions, le baryum absorbe le gaz sulfureux dès la température ordinaire. A chaud, l'action continue et on obtient finalement du sulfure de baryum.

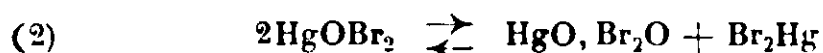
Compléments à l'étude de l'action du brome sur l'oxyde mercurique.

M. PIERRON, dans une précédente communication, avait étudié cette réaction ; il explique, aujourd'hui, son mécanisme de la façon suivante :

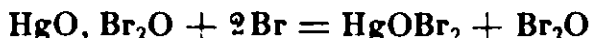
Le brome réagit sur HgO en donnant un composé d'addition :



qui, sous l'action du brome, se dissocie en hypobromite et bromure



l'hypobromite est attaqué par le brome, en donnant



Ce point atteint, la réaction peut se poursuivre de deux façons différentes :

Ou bien, on opère dans des conditions où l'hypobromite est stable (brome en vapeur, pression ordinaire, température basse) : il est capable de fixer de l'oxygène pris à Br_2O qui vient d'être libéré, et l'on a :



il se forme donc du bromate, en sorte qu'à la fin de la bromuration, on a un mélange de bromate et de bromure.

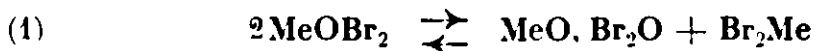
Ou bien, on opère dans des conditions où l'hypobromite est en état de dissociation (brome en solution dans CCl_4 , ou brome en vapeur et sous vide) : alors, l'hypobromite est incapable de fixer de l'oxygène et Br_2O se dégage en se décomposant en $\text{Br}_2 + \text{O}$: dans ce cas, les mélanges obtenus contiennent des quantités de HgOBr_2 et de $\text{HgO}, \text{Br}_2\text{O}$ qui augmentent au cours de la bromuration, passent par un maximum puis s'annulent, l'oxygène se dégage et, à la fin, le produit obtenu est constitué par du Br_2Hlg , mêlé d'une très faible quantité de bromate.

Action du brome sur les oxydes anhydres des métaux de la seconde colonne du tableau de la classification périodique.

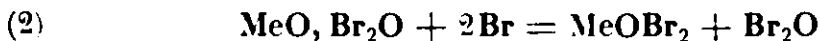
M. PIERRON constate que le brome ne réagit sur ces oxydes (MgO , CaO , SrO , BaO) que très lentement et à la faveur d'un broyage intense et permanent.

Dans les cas la fixation est limitée au bout de 30 jours à 192 0/0 pour la magnésie, 95 0/0 pour la chaux, 20,2 0/0 pour la strontiane et 13,4 0/0 pour la baryte.

On constate que pour la magnésie et pour la chaux on n'obtient qu'un composé d'addition tel que MgOBr_2 et CaOBr_2 ; pour la strontiane et pour la baryte, la fixation s'accompagne d'une perte d'oxygène et d'une formation de bromate, par suite de la dissociation :



et de la décomposition ultérieure :



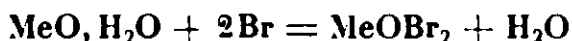
Une partie de Br_2O se décompose, tandis qu'une autre partie sert à oxyder en bromate l'hypobromite ; ces transformations sont rapides pour BaO , limitées pour SrO .

Action du brome sur les hydrates des métaux alcalino-terreux en solution aqueuse.

M. PIERRON constate qu'en traitant des solutions suffisamment concentrées d'hydrates alcalino-terreux par des quantités de brome inférieures de 10 à 15 0/0 à la quantité théorique, on n'obtient pas la réaction :



mais une réaction d'addition :



Ce n'est que si l'on élimine, par un traitement à l'oxyde d'argent le bromure qui tendrait à prendre naissance suivant l'équation :



que l'on obtient l'hypobromite seul.

Si l'on opère la bromuration sur une solution très diluée, alors, le bromure n'est pas assez concentré pour limiter l'équilibre et on a un mélange du produit d'addition et d'hypobromite.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 80. — Du nombre atomique et des quelques propriétés physiques des éléments ; par M. L. ROUGEOT.

(16.11.1938.)

A la suite des températures de fusion, d'ébullition, etc..., les volumes atomiques et densités des métaux alcalins, etc... sont exprimés par une équation où figure le logarithme du nombre atomique Z de l'élément.

Les parachors atomiques élémentaires ainsi que les eutropies atomiques relatives aux gaz rares et aux éléments halogénés sont bien reliés par des équations du type $Y = a + b \log. Z$, Z étant le nombre atomique de l'élément rare correspondant ou le nombre atomique de l'élément étudié : a et b des constantes à l'intérieur du groupe. Enfin, les rayons d'action des atomes normaux sont alignés sur une série de droites dans un graphique r , $\log. Z$,

Densités et volumes atomiques. — Les volumes atomiques sont généralement représentés par une courbe de Lothar Meyer sur laquelle on retrouve les périodes de la classification. Dans la famille des alcalins le volume atomique et la densité, pris à la température ordinaire, augmentent en même temps que la masse atomique, cependant la densité de K est plus petite que celle de Na. Nous avons essayé pour les densités ρ une équation du type $a + b \log_{10} Z$, comme on pouvait s'y attendre, elle convient pour les métaux analogues K, Rb, Cs et laisse Na et Li à part. Les volumes atomiques correspondent pour ces métaux à des valeurs qui se placent sur un arc de parabole dont le sommet est en K dans un graphique $-VA$, $\log_{10} Z$. Nos 2 équations sont :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \rho = 1,95 + 2,2 \log_{10} Z \\ (2) \quad & V = 25,38 + 5 \log. (Z - 1,278)^2. 120 \end{aligned}$$

Nous nous sommes proposés de relier entre les nombres expérimentaux d'Hackspill (1) très peu modifiés par d'autres auteurs. Les expériences ont été faites à la température ordinaire. Les métaux étaient très sensiblement purs ; les nombres fournis sont des moyennes de nombreuses déterminations. Le tableau est :

Éléments		K	Rb	Cs	87
Densité	mes.	0,86	1,53	1,87	—
—	calc.	0,86	1,51	1,87	2,31
VA	mes.	45,38	55,80	71,0	—
VA	calc.	45,38	55,60	70,94	97,8

Les données relatives à Cs sont calculées de façon presque parfaite à partir de celles de K et Rb. Nous devons donc penser que nous connaissons avec une très bonne approximation les densités et volumes atomiques de l'élément 87, soit 2,31 et 97,8, ce qui fournit comme masse atomique $Ma = V\rho = 225$, donc une masse très voisine de celle du radium. La comparaison des densités prises à des températures correspondantes doit donner des résultats parfaits.

Nous avons examiné les alcalino-terreux au point de vue du volume atomique, par analogie avec les alcalins on pouvait supposer des points représentatifs pour Ca, Sr, Ba, placés sur un arc de parabole, le sommet étant en Ca. La relation comprend le *magnésium* on a $V = 75,3 - \frac{66}{\log_{10} Z}$ ce qui donne un arc d'hyperbole dans le graphique $V, \log_{10} Z$ et une droite dans $V, \frac{1}{\log_{10} Z}$. Nous l'avons établie en faisant passer la droite par les points convenant pour Mg et Ca en utilisant les poids atomiques 1937.

Nous avons pour Sr : $V = 34,6$ et pour Ba : $V = 38,2$.

Ces 2 nombres ont pu être retenus l'un par Mr Job dans son ouvrage : Les métaux alcalino-terreux, l'autre par M. Longinescu dans son traité de Chimie comparée. Ainsi, grâce à la variable $\log. Z$, nous plaçons les points représentant les volumes atomiques à la température ordinaire des métaux alcalins et alcalino-terreux sur deux courbes simples.

Coefficients de dilatation. — Les résultats précédents ont montré le lien existant entre les constantes physiques des alcalins, pour être à peu près complets, nous considérerons les coefficients de dilatation. Les coefficients de dilatation dans la phase condensée sont très faibles. Ils vérifient la théorie de Carnelley : plus le point de fusion est bas, plus le coefficient de dilatation est grand. Si nous nous reportons à l'équation de Van der Waals pour l'état fluide, on déduit : $\alpha T_c = Cte$ où α représente le coefficient de dilatation du liquide à une température correspondante quelconque.

Nous emprunterons encore les résultats expérimentaux d'Hackspill et tenant compte des remarques déjà faites et de la signification physique du point de fusion, puisque sous une pression nulle il s'identifie pratiquement avec le point triple, nous essaierons de relier α à T_f , ce qui équivaudra à l'exprimer en fonction de $\log_{10} Z$.

Nous avons le tableau :

Eléments	Na	K	Rb	Cs
α_s	$21,6 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$	$29 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_s T_f$	$80 \cdot 10^{-3}$	$84 \cdot 10^{-3}$	$84 \cdot 10^{-3}$	$87 \cdot 10^{-3}$
α_l	$27,3 \cdot 10^{-5}$	$28 \cdot 10^{-5}$	$33,7 \cdot 10^{-5}$	$35,3 \cdot 10^{-5}$
$\alpha_l T_f$	$101 \cdot 10^{-3}$	$94 \cdot 10^{-3}$	$105 \cdot 10^{-3}$	$103 \cdot 10^{-3}$

α_s = coefficient de dilatation du solide, α_l du liquide pris tous deux au voisinage de T_f .

L'examen de ce tableau montre la constante de αT_f pour les 4 métaux en première approximation. La triade K, Rb, Cs donne

des nombres très voisins. A l'état liquide, le potassium se distingue avec un écart de l'ordre de $1/10^{\circ}$, ce qui fait penser à une structure différente de ce corps à l'état liquide et au voisinage du point de fusion.

On peut énoncer : *Au voisinage du point de fusion, les coefficients de dilatation des métaux alcalins dans les phases liquide et solide sont quasi inversement proportionnels aux températures de fusion.* Le métal Li est à part, le métal K se place, pour la phase liquide seulement, très légèrement à part. Récemment, MM. Bauer, Magat et Surdin (2) ont obtenu dans le cas de liquides une représentation de propriétés statiques valables pour plusieurs corps pris sous pression de vapeur saturante ; en fonction d'une température réduite $\Theta = \frac{T - T_f}{T_c - T_f}$. Les résultats obtenus pour les chaleurs spécifiques en particulier trouvent une explication si l'on admet une organisation microcristalline de la plupart des liquides au voisinage de la température de fusion. La faible variation des coefficients de dilatation lors du passage d'une phase à l'autre et la quasi-constance α, T_f et de $\alpha_l T_f$, qui montre une propriété commune aux 2 états au voisinage de T_f s'expliquerait bien de la même façon. L'examen des volumes atomiques, des densités, des coefficients de dilatation des métaux alcalins confirme la très proche parenté des métaux : K, Rb, Cs, le sodium reste très voisin et les formules valables pour les autres fournissent en ce qui le concerne, au moins des ordres de grandeur. Le lithium se place à part? Nous examinerons les parachors élémentaires de S. Sugden pour l'ensemble des éléments.

Parachors. — Mac Leod a vérifié que le quotient $\frac{\sqrt{A}}{d_l - d_g}$ désigné sous le nom de parachor où figure au numérateur la tension superficielle, au dénominateur les densités absolues aux états liquides et gazeux était indépendant de la température. D'après S. Sugden (3) tout composé fournit la relation :

$$[P_m] = \sum n [P_a] + \sum \epsilon$$

que nous rappelons avec les notations habituelles. L'intérêt du parachor se trouve diminué par le fait que les spectres Raman fournissent les mêmes précieuses indications de structure. Cependant Noyes et Singh (4) ont encore utilisé récemment le parachor pour établir l'existence d'une double covalence dans les méthyl et éthyl nitrites. D'autre part, le parachor est lié au volume moléculaire critique par les formules de S. Sugden ou de R. Lautié (5)

$$[P_m] = 0,682 T_c^{1/4} V_c^{3/4}$$

et il est en relation avec la réfraction moléculaire correspondant à une longueur d'onde donnée selon la règle de Herz (6).

Cette grandeur est intéressante à connaître. Dans une étude très récente M. R. Lautié (7) a établi une relation entre les parachors

atomiques élémentaires. En prenant comme parachor de référence le parachor du gaz rare correspondant, on aligne dans les parachors des éléments chimiques analogues. Grâce aux équations établies par cet auteur, nous n'avons qu'à relier les parachors des gaz rares pour obtenir aisément les parachors des éléments ; ajoutons que les résultats de R. Lautié sont obtenus à partir des données les plus récentes. Nous avons trouvé que les parachors des gaz rares se plaçaient sur deux droites dans un graphique $\log_{10} Z$, droites dont le point d'intersection est au voisinage du point représentatif de l'argon, qui semble être à ce point de vue, un élément de transition.

L'une de ces droites a pour équation :
 elle convient pour (He, Ar, Kr), l'autre est : $= 31,8 + 71 \log. Z$
 et correspond à Ne, Xe, Rn. On a le tableau :

Éléments	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$[P_a]$ mes.	16,6	25,0	54,0	68	91,8	104
Calculé	16,6	25,0	54,6	67	91,1	106

Deux formules du type $[P_a] = a + b \log_{10} Z$ donnent tous les parachors atomiques élémentaires. Z étant le nombre atomique du gaz rare correspondant. On définit grâce aux calculs faits par M. R. Lautié les parachors élémentaires par deux équations qui exigent la connaissance de deux constantes pour chaque colonne de la classification.

Nous examinerons une grandeur ayant un intérêt théorique plus considérable, l'entropie.

Entropies. — Nous considérerons les entropies des gaz. Dans le cas d'une masse gazeuse, une définition d'état résulte de la connaissance de toutes les coordonnées et composantes de vitesse de chaque molécule ; de plus, le même état d'un gaz pouvant être réalisé par des combinaisons variées des paramètres moléculaires, il a une certaine probabilité que Boltzmann lie à l'entropie par la rela-

tion : $S = k \log. W$, k étant la valeur $\frac{R}{N}$ quotient de la constante de gaz $8,32 \cdot 10^7$ et N étant le nombre d'Avogadro. L'entropie est $k \log. W$ à une constante additive près. Dans le cas du gaz parfait la théorie classique donne pour l'entropie effective :

$$S = \frac{R}{N} \left[\frac{5}{2} \text{Log. } T - \text{Log. } p \right]$$

la théorie quantique ajoute une constante et on a :

$$S = \frac{R}{N} \left[\frac{5}{2} \text{Log. } T - \text{Log. } p \right] + \text{Log. } \frac{2\pi m^{3/2} e^{5/2} \cdot \frac{R^{3/2}}{N^{3/2}}}{h^3}$$

Cette formule est compliquée et il faut tenir compte du poids « statistique » P de l'atome dans l'état fondamental qui ajoute encore un terme. Nous retiendrons l'intervention d'une fonction

logarithmique de la probabilité et conformément à ce que nous avons fait jusqu'ici, nous considérerons les valeurs *expérimentales* des entropies des gaz rares, gaz constitués de la façon la plus simple. Nous chercherons une relation

$$\left. \begin{array}{l} S = a + b \log. Z \\ S = a + b \log. Z \end{array} \right\} \text{ pour } T = 298^\circ \text{ K } p = 1 \text{ atmosphère.}$$

Les nombres seront empruntés à R. Lautié dont nous avons cité le travail précédemment. On a avec

Eléments	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
S exp.	29,2	34,9	36,8	39,2	40,5	42,1
S calc.	29,4	34,8	36,8	39,2	40,5	42,3
Ecart. 0/0	< 1 0/0	< 0,4 0/0	0 0/0	0 0/0	0 0/0	0,4 0/0

L'accord est presque parfait, si nous comparons la forme des 2 équations :

$$S = a + b \log. Z \quad \text{et} \quad S = \frac{R}{N} \log W + c'$$

Nous voyons l'analogie qui pourrait conduire à admettre une probabilité proportionnelle à Z^n sous des conditions extérieures données, ce qui expliquerait le résultat obtenu. Si on propose $W_1 = Z^n$, il vient en effet $\log. W = \log. k + n \log. Z$, $\log. k$ s'incorpore à la constante, il reste $n \log. Z$, k apparaît ainsi comme une constante *indépendante de la nature du gaz dans une famille naturelle*.

Nous rappellerons que les nombres indiqués correspondent aux valeurs expérimentales des entropies atomiques à 298° K sous la pression de 1 atmosphère.

Essayons une équation du type $S = a' + b' \log_{10} Z$ pour les corps voisins des gaz rares F, Cl, etc. Nous trouvons $S = 26,8 + 9,7 \log_{10} Z$, équation qui permet de constituer le tableau

Eléments	F	Cl	Br	I	Ab
S expér.	36	39,4	41,7	43,2	
S calculé	36	38,7	41,7	43,5	$44,7 \pm 0,5$

Pour coordonner aussi bien que possible les résultats expérimentaux actuels nous avons été amenés à faire choix de 2 constantes d'ajustement égales à 26,8. Si nous comparons les 2 pentes le rapport $\frac{9,7}{8}$ est = au rapport des $\frac{C}{c} = \gamma$ pour les gaz rares monoatomiques et pour les gaz diatomiques. Nous pouvons calculer l'entropie relative à Ab dans les mêmes conditions extérieures soit 44,7.

Pour nous rendre compte de l'approximation, nous remarquerons que les écarts portent sur Cl et I on obtient pour Cl une valeur par défaut, l'écart est égal à $-0,7$, pour I on a une valeur par excès de $+0,3$. Pour les gaz rares l'écart maximum pour les 4 corps est de $+0,2$ et cela pour des valeurs de l'ordre de 40, l'approximation est 1/200 soit sensiblement meilleure.

Nous résumerons, en nous limitant aux résultats certains, par l'énoncé suivant :

Les entropies atomiques des éléments rares et des éléments halogénés prises dans les mêmes conditions de température et de pression sont reliées par formule :

$$S = a + b \text{ Log. } Z$$

Elles s'expriment linéairement en fonction du logarithme du nombre atomique, a et b sont des constantes de famille.

Nous examinerons maintenant les rayons atomiques.

Rayons d'actions des atomes normaux. — Diverses méthodes permettent la connaissance du rayon d'action de l'atome. Les résultats ne sont pas très concordants sans doute par suite de la non identité des grandeurs mesurées. Dans le cas de l'atome de sodium on a :

Rayon X	Vol. atomique	Diffusion	1 ^{re} théorie de Bohr
1,86	1,52	1,62	2,11

Lors de l'examen des cristaux aux rayons Röntgen, on étudie les angles privilégiés de Bragg. M. Ch. Mauguin (8) a montré dans une étude récente leur exacte signification. Les plans réticulaires des cristaux portant des atomes ou molécules dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que les distances entre les plans réticulaires voisins, il faut pour une première approximation supposer les électrons répartis en couches stratifiées très minces de part et d'autre du plan. Les mesures faites aux rayons Röntgen ont une signification physique, les nombres obtenus par cette méthode par divers auteurs sont très voisins, ainsi pour le cristal de lithium, mesuré par W. L. Bragg, A. W. Hull et Ruine, on a 1,50 ou 1,51 ou 1,52.

En opérant sur de la poussière cristalline de FLi avec deux longueurs d'onde $\lambda_1 = 1,549.10^{-8}$ et $\lambda_2 = 1,408.10^{-8}$.

Debye et Scherrer trouvent pour la constante du réseau de FLi $a = 4,11$ U. A. et $4,17$ U. A., l'écart des 2 résultats est de 1,50/0.

C'est donc ce degré d'approximation que l'on doit atteindre si l'on désire relier par une équation les rayons d'action des atomes normaux ou les distances dans les réseaux. Nous avons été amenés à faire quelques remarques sur les rayons d'action à la suite du résultat obtenu par considération des températures de fusion des métaux alcalins.

$$\text{Vous avons trouvé } T_f = a + \frac{b}{\text{Log. } Z} \quad [8]$$

Or, si nous considérons un métal à l'état solide cristallisé en un réseau cubique à faces centrées par exemple, chaque atome a 12 voisins. Dans le volume d'un cube élémentaire on trouve 4 atomes en moyenne. Les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre et on a une fréquence maximum caractéristique qui est par exemple celle calculée par la formule de Lindemann. Au point de fusion chaque atome vibrant vient en contact étroit avec son voisin, la

structure cristalline est très perturbée. Admettons avec M. Hnne Rothery une interliaison des atomes métalliques par l'existence de paires d'électrons de valence; les électrons les plus actifs sont ceux de la couche périphérique, ceux appartenant aux couches plus profondes le sont de moins en moins; ils interviennent au point de fusion au moment où il faut admettre un changement de place des atomes, en créant des forces de rappel.

On peut ainsi définir un coefficient d'efficacité ayant la même valeur pour chacun des électrons d'une même couche. Dans le cas de Na par exemple on a 3 coefficients, l'un k_1 pour l'électron de valence, un second k_2 pour chacun des 8 électrons de la couche L, un troisième k_3 pour les 2 électrons de la couche K, tout se passe comme si l'on avait :

$$k_1 + 8 \frac{k_2}{k_1} + 2 \frac{k_3}{k_1}$$

électrons de valence. Pendant le départ du plan, l'atome se trouvant lié avec 4 voisins, l'énergie mise en jeu est de la forme

$$W = 4 \left(k_1 + 8 \frac{k_2}{k_1} + 2 \frac{k_3}{k_1} \right)$$

Ces considérations permettent de penser que les 7 électrons n'étant pas équivalents, l'intervention du $\log_{10} Z$ peut résider dans la structure même du réseau au point de fusion et nous avons été amenés à comparer les nombres fournis par les rongtenogrammes. Les travaux de Bragg et de W. M. Goldschmidt ont montré que le rayon atomique normal était une fonction périodique du nombre atomique. Dans l'hypothèse d'un contact entre les atomes du solide cristallisé, il est égal à la demi-distance dans les réseaux. Les distances dans les réseaux varient avec la forme de la maille pour un même élément, nous ferons donc figurer entre parenthèses l'indice de coordination; d'autre part, il y a variation avec la variété allotropique et la température; nous emprunterons les valeurs de r à l'ouvrage Rongtenstrahlung 1933. Les données expérimentales, à notre connaissance, ne permettent pas pour l'ensemble des éléments une comparaison à des températures correspondantes; les valeurs indiquées pour r se rapportent aux éléments non ionisés, ce sont les demi-distances entre les centres des atomes dans les cristaux ou les combinaisons homéopolaires intermétalliques. Nous rappellerons que dans un réseau à cubes centrés, par exemple, les distances afférentes aux plans réticulaires que l'on peut tracer à l'intérieur du cristal sont dans les rapports :

$$1 : \sqrt{2} : \frac{1}{\sqrt{3}}$$

Nous examinerons les éléments en passant d'une colonne à l'autre de la classification, le résultat obtenu avec les éléments de la première nous ayant amené à considérer les autres.

Métaux alcalins. — Dans cette famille, on a :

Éléments	Li	Na	K	Rb	Cs
r [12]	1,57	1,92	2,36	2,53	2,74
r [8]	1,52	1,86	2,26	2,46	2,66

Les 3 métaux analogues K, Rb, Cs donnent pour l'indice de coordination (12) l'équation où r est exprimé en unités angströms

$$r = 2,86 + 17. (\log. Z - 1.278)^2$$

c'est une parabole dont le sommet est K.

Les nombres ainsi calculés sont :

r	K $\rightarrow$ 2,36	Rb $\rightarrow$ 2,52	Cs $\rightarrow$ 2,76
mesurés r	2,36	2,53	2,74

l'équation $r = 0,60 + 1,23 \log. Z$; aligne Na (8), Rb (12) et Cs (12) à $1/100^e$ près.

Les points alignés correspondent aux valeurs r , retenues par W. M. Goldschmidt. Dans la table de diamètre des atomes normaux, le métal lithium se met à part, nous le retrouverons avec les éléments de la même ligne sur une droite de pente négative.

Métaux alcalino-terreux. — Pour les 3 métaux les plus voisins, Ca, Ba, Sr, on a : $P = 1,06 + 0,7 \log Z$, qui conduit au tableau :

	Ca	Sr	Ba
r mesuré (12)	1,97	2,16	2,25
r calculé	1,97	2,16	2,28

on aligne Na (8), Ca (12), Sr (8) et Ba (8) sur la droite :

$$r = 1,38 + 0,41 \log_{10} Z.$$

	Na	Ca	Sr	Ba
r mesuré	1,86	1,97	2,10	2,18
r calculé	1,85	1,97	2,10	2,17

l'accord est très bon, il est intéressant de retrouver Na avec les alcalino-terreux, les propriétés réductrices de Na et Ca étant très voisines. Les métaux glucinium et magnésium se mettent à part à notre point de vue.

Métaux de la 3^e colonne de la classification. — Les données expérimentales sur Sc, Y et Ac ne figurent pas sur les tables utilisées, l'équation qui aligne les métaux : aluminium, indium, thallium est :

$$r = 1,02 + 0,36 \log. Z$$

on a

	Al	In	Tl	Pb
r (12)	1,43	1,57	1,71	1,74
Calculé	1,43	1,57	1,71	1,72

Si l'on essaie l'équation pour le métal plomb voisin chimiquement du thallium, on a $r = 1,72$, r mesuré = 1,74; pour Bi qui suit

Pb dans la même ligne, on calculerait 1,75 au lieu de 1,82 mesuré, l'équation ne convient pas; nous n'avons pas trouvé de données précises sur Sc, Y, etc., notre formule permet le calcul; ceci nous montre que nous pouvons comprendre le plomb avec Al, In et Tl, mais non Bi qui s'en écarte chimiquement davantage.

Eléments de la 4^e colonne. — Les trois éléments C, Si, Zr, ainsi d'ailleurs que le vanadium qui appartient à la colonne suivante, mais se trouve sur une diagonale passant par Si, ont des rayons exprimés par l'équation simple $r = \log_{10} Z$, on a en effet :

	C [4]	Si [4]	V [12]	Sr [12]
Mesuré	0,77	1,17	1,36	1,60
Calc.	0,77	1,14	1,36	1,60

Notons que l'élément C se trouve à l'intersection de 3 droites, celle indiquée, une 2^e d'équation $r = 2,75 - 2,6 \log_{10} Z$, sur laquelle sont Li, Ge, B d'un côté de C, O de l'autre, la 3^e droite moins inclinée passe N et F, son équation est $r = 1,42 - 0,836 \log_{10} Z$, elle fournit très exactement les valeurs expérimentales relatives à C [4], N et F, ainsi se trouvent reliés des résultats apportés par des méthodes différentes. Par cette place exceptionnelle les propriétés de C sont justifiées.

Eléments divers et éléments de la 5^e colonne. — L'équation $r = 0,1 + \log. Z$ convient bien pour relier les rayons de N, As, Sb et Bi, mais de plus, elle convient pour une série de corps dont les caractères métalliques ou métalloïdiques sont peu prononcés et dont les rayons d'action sont en général très voisins; voici le tableau des nombres :

N	As [12]	Sb [12]	Bi [12]	Ge [12]	Sn [12]	Zn [12]	Cd [12]	Cr [12]	Mn [12]	In [12]
0,71	1,40	1,61	1,82	1,39	1,58	1,37	1,52	1,28	1,30	1,57
0,73	1,41	1,60	1,82	1,40	1,59	1,37	1,53	1,28	1,30	1,59

Il y a un métalloïde, l'azote et 10 métaux ou métaux métalloïdes considérés avec une maille cristalline d'indice de coordination (12). On remarquera que le rayon d'action varie du simple au double entre N et In et que l'écart entre les nombres expérimentés et calculés est très souvent inférieur au 1/100^e. L'édifice est plus fragile en ce qui concerne les métaux Cr, Mn, Zn et Ce dont les nombres atomiques sont très voisins, mais dans la mesure où l'on peut avoir confiance aux nombres expérimentaux actuels, la loi est bien celle indiquée.

Nous avons voulu ranger le cadmium dans le groupe où figure le zinc, mais tandis que nous calculons d'une façon parfaite le rayon d'action du zinc, nous obtenons avec Cd l'écart de beaucoup le plus grand de la série soit 0,06, 1/30^e environ.

Eléments de la 6^e colonne. — Nous empruntons les nombre expérimentaux à la table dressée par W. M. Goldschmidt. On aligne sensiblement O, Se et Te l'accord étant moins bon que précédemment par l'équation : $r = -0,62 + 1,16 \log Z$.

	O	S	Se	Te
r mes.	0,41		1,16	1,43
r calc.	0,42		1,16	1,38

Nous pouvons aussi aligner l'oxygène avec d'autres éléments de la première ligne Ki, B et C par l'équation $r = 2,75 - 2,6 \log. Z$ qui donne à mieux de 1 0/0 les nombres indiqués par W. M. Goldschmidt, mais cependant on a 1,19 au lieu de 1,14 pour Cl, soit un écart de 4 0/0.

Éléments de la 7^e colonne. — Dans la 7^e colonne, nous trouvons les halogènes. Nous considérerons cette fois les éléments à l'état gazeux, l'étude des spectres d'absorption et d'émission moléculaires permettent par l'examen de la structure fine, la mesure du moment d'inertie I des molécules, donc le calcul des distances interatomiques; les résultats obtenus par la diffraction des rayons électroniques et l'étude du spectre d'absorption concordent à 1/100°. Si on admet que les diamètres atomiques s'ajoutent dans la molécule, on connaît le rayon atomique, bien qu'il s'agisse d'une grandeur autre que celle étudiée pour les corps précédents, nous essayerons une liaison par une formule du même type.

L'équation $r = 0,21 + 0,88 \log. Z$ donne ainsi :

Eléments	F	Cl	Br	I	Re (12)
r mes.	0,63	0,94	1,13	1,33	1,37
r calc.	0,63	0,87	1,15	1,30	1,43

Remarquons que l'on obtient seulement un ordre de grandeur pour Cl qui a fourni le plus gros écart pour l'entropie dans les 2 cas le nombre calculé est trop petit. Il est curieux de retrouver un ordre de grandeur pour r Re (12). Dans le cas de Br, notre équation donne 1,15 et la diffraction des rayons électroniques 1,14 Å. Dans les hydracides, la distance entre l'halogène et l'hydrogène étant une propriété additive $r_{FH} = r \frac{F^2}{2} + 0,29$, l'équation $r = 0,8 + 0,88 \log. Z$ donne la distance des atomes dans les hydracides FH, BrH, IH, l'ordre de grandeur pour ClH.

Conclusion. — Nous avons pu aligner les distances dans les réseaux ou les rayons d'action atomiques, dans un graphique R Log. Z. Si nous comparons les équations obtenues, nous constatons d'abord que les pentes des droites sont toutes positives. Pour les corps considérés au nombre de 33 le rayon atomique croît avec le nombre atomique ou son logarithme. Dans les 3 premières colonnes les pentes vont en diminuant de la 1^{re} à la 3^e, les ordonnées à l'origine étant toutes positives. Dans la 4^e colonne, nous trouvons suivant la bissectrice, axe de symétrie du graphique les éléments C et Si qui sont à l'inversion des affinités, sur une droite parallèle avec une ordonnée à l'origine faible et négative. Nous trouvons avec l'azote de nombreux métaux métalloïdes; enfin sur 2 droites partant en dessous, l'une de pente plus grande, l'autre de pente plus faible s'écartant à peu près symétriquement d'une parallèle à la droite C. Si nous trouvons des éléments métalloïdes 6^e et 7^e colonnes.

La considération du logarithme du nombre atomique paraît utile pour le classement des rayons d'action élémentaires. Dans le cas particulier des métaux alcalins, nous pouvons dire que nous avons réalisé l'interliaison de la plupart des propriétés physiques et phy-

sico-chimiques des 3 métaux K, Rb, Cs; une équation unique fournit les valeurs des constantes relatives aux 3 corps et très probablement de l'élément 87. Cette étude confirme qu'il y a à la base de l'analogie chimique une analogie dans les coefficients thermo-élastiques ou énergétiques; ce fait a été signalé il y a déjà longtemps par M. G. Urbain.

Elle établit aussi, car tant de concordances ne peuvent être dues au hasard, l'intérêt qu'il y a à définir l'atome par le log. de son nombre atomique, ou par l'ensemble du logarithme de Z et de la masse atomique.

Nous avons obtenu pour les diverses grandeurs examinées des approximations utilisables.

Ce mémoire a été présenté à la séance de février devant la section de la Société française de Chimie de Lyon.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) L. HACKSPILL, *Ann. de Chimie Physique*, 1913, p. 640.
- (2) MAGAT, BAUER et SURDIN, *Journ. de Phys.*, 1936, p.
- (3) S. SUGDEN, *The parachor and valency* London, 1930.
- (4) Noyes and Singh, *americ.*, 1936, 58, 802.
- (5) R. LAUTIK, *Bail. Soc. Chim.* 1937, p. 4867.
- (6) HERZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 159, 316.
- (7) R. LAUTIK, *Ball. Soc. Chim.*, 1937, p. 4863.
- (8) MM. LEMARCHANDS et L. ROUGEOT, *Ball. bimens. Soc. Chim.*, 15 février, 1938, p. 15.
- (9) Ch. MAUGUIN, *Joarn. de Phys.*, 1936, p. 238.

N° 81. — Recherches sur la tension superficielle des solutions de saponine; par M. A. BOUTARIC et M^{lle} P. BERTHIER.

(19.12.1938.)

Les auteurs ont étudié par une méthode d'arrachement comment varie la tension superficielle de solutions de saponine en fonction du temps en précisant l'influence de la concentration de la solution en saponine, l'influence des électrolytes et l'influence du coefficient p_H du milieu solvant. Ces recherches ont permis notamment d'établir que la présence des électrolytes a généralement pour effet d'augmenter l'abaissement de tension superficielle produit par la saponine et cela d'autant plus que le cation de l'électrolyte a une valence plus faible. L'influence du coefficient p_H est complexe: l'abaissement de tension superficielle produit par la saponine passe par un maximum pour un coefficient p_H compris entre 3 et 4 mais dépend de la composition des milieux régulateurs utilisés pour assurer la valeur du coefficient p_H .

Bien que la tension superficielle des solutions aqueuses de saponine ait été étudiée par de nombreux auteurs à divers points de

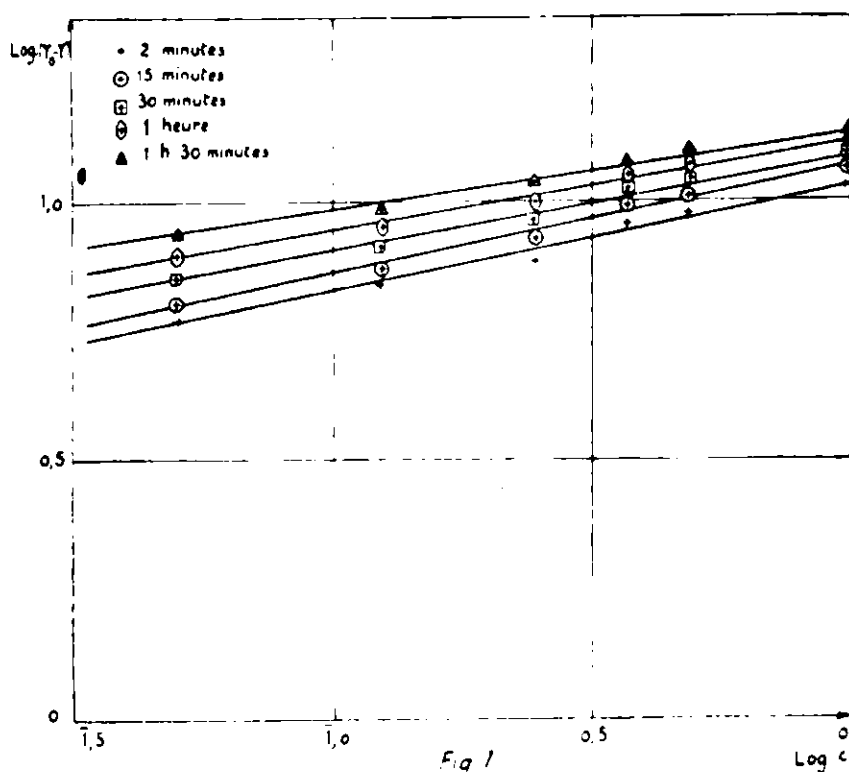
vue, il nous a semblé qu'un travail d'ensemble dans ce domaine pourrait présenter un certain intérêt. La saponine utilisée provenait des Etablissements Merck (saponine pure blanche) et elle était mise à dessécher dans le vide jusqu'à poids constant. Les tensions superficielles ont été suivies en fonction du temps par une méthode d'arrachement au moyen du tensiomètre de Lecomte du Noüy.

1° *Influence de la concentration.* — Le tableau I donne les tensions superficielles au bout de 2 min., 5 min., 10 min., 15 min., 30 min., 1 h., 1 h. 30 min., 2 h. pour diverses solutions de saponine de concentration c (en g. par litre) mesurées à la température de 18°, la tension superficielle de l'eau étant égale à 73,4 dynes : cm.

TABLEAU I.

c	2 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	1 h.	1 h. 30 min.	2 h.
1	62,5	62,1	62,0	61,7	61,4	60,6	59,9	59,2
0,5	63,6	63,1	62,8	62,7	62,0	61,3	60,7	60,7
0,375	64,0	63,4	63,0	62,9	62,3	61,8	61,3	61,2
0,250	65,8	65,8	65,7	65,0	64,3	63,5	62,9	62,3
0,125	66,4	66,3	66,2	66,0	65,6	64,8	63,8	62,9
0,050	67,5	67,4	67,3	67,0	66,2	65,5	64,7	63,5

Les graphiques de la figure 1 représentent comment varie, aux divers instants, le logarithme de l'abaissement de la tension superficielle $\gamma_0 - \gamma$ produit par la saponine en fonction du logarithme de la concentration. Ces graphiques sont des droites dont le coefficient



angulaire diminue en fonction du temps. Dans les limites des concentrations envisagées l'abaissement de tension superficielle produit par la saponine peut être représenté par la relation :

$$\gamma_0 - \gamma = A c^p$$

analogue à la formule de Freundlich relative à l'adsorption; les valeurs de A augmentant en fonction du temps tandis que celles de p diminuent comme l'indiquent les résultats donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

t	A	p
2 min.....	10,9	0,201
15 min.....	11,7	0,190
30 min.....	12,0	0,181
1 h.....	12,8	0,143
1 h. 30 min.....	13,5	0,138

2° *Influence des électrolytes.* — Nous avons étudié l'influence exercée par la présence d'un certain nombre d'électrolytes sur la tension superficielle des solutions aqueuses de saponine. On mélangeait à volumes égaux une solution de saponine de 0,5 g. par litre à une solution électrolytique de concentration 2 s; le mélange fournissait ainsi une solution dans laquelle la saponine existait sous la concentration de 0,25 g. par litre et l'électrolyte sous la concentration s .

La présence d'électrolytes ayant pour effet de modifier (généralement d'élever) la tension superficielle de l'eau, nous avons, dans chaque cas, déterminé la tension superficielle γ_0 du milieu dans lequel la saponine était dissoute (tension superficielle d'une solution de concentration s de l'électrolyte envisagé). Les mesures font ainsi connaître comment varie avec la constitution des milieux solvants l'abaissement $\gamma_0 - \gamma$ que produit sur la tension superficielle de ces milieux la présence d'une concentration déterminée de saponine (0,25 g. par litre).

a) *INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.* — Pour un électrolyte déterminé, l'écart $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle du même milieu additionné de saponine sous une concentration invariable va d'abord en augmentant avec la concentration de l'électrolyte et tend vers une limite habituellement atteinte pour une concentration de cet électrolyte voisine de 0,5 N (une solution normale renferme par litre une masse d'électrolyte égale au quotient de la molécule-gramme par le nombre de valences échangées entre l'anion et le cation). C'est ce que montrent les valeurs de $\gamma_0 - \gamma$ relatives à des solutions de ClK de diverses concentrations s et relevées à divers instants.

TABLEAU III.

s	γ_0	$\gamma_0 - \gamma$				
		2 min.	10 min.	30 min.	1 h.	1 h. 30 min.
0	73,4	7,6	7,7	9,1	9,9	10,5
0,020 N	73,4	9,8	10,0	11,0	11,4	11,9
0,040 N	73,4	10,5	10,7	11,1	11,4	12,0
0,066 N	73,5	11,1	11,2	11,5	11,7	12,0
0,264 N	73,6	11,3	11,4	11,9	11,9	12,0
0,500 N	73,8	13,5	14,5	14,6	15,3	16,6
1,000 N	74,2	13,6	14,2	15,1	15,6	16,7

b) INFLUENCE DE LA NATURE DES ANIONS ET DES CATHIONS. — Afin d'éclaircir l'influence respective des anions et des cations, nous avons étudié d'une part des électrolytes ayant même anion (Cl^-) et des cations de valences différentes, d'autre part des électrolytes ayant même cation (K^+) et des anions de diverses valences. Le tableau IV donne pour des milieux solvants constitués par des solutions demi-normales de divers électrolytes : 1° la tension superficielle γ_0 de ces milieux ; 2° l'abaissement $\gamma_0 - \gamma$ de la tension superficielle relevée à 2 min., 10 min., 30 min., 1 heure, 1 h. 30 min., produit pour une concentration de saponine dans ces milieux égale à 0,25 g. par litre. La ligne relative au témoin représente l'abaissement produit par la saponine sur la tension superficielle de l'eau sans aucune addition électrolytique.

TABLEAU IV.

Electrolyte	γ_0	$\gamma_0 - \gamma$				
		2 min.	10 min.	30 min.	1 h.	1 h. 30 min.
Témoin	73,4	7,6	7,7	9,1	9,9	10,5
ClH	73,3	15,3	15,8	16,3	17,2	19,9
ClK	74,2	13,9	14,2	15,3	15,9	17,2
Cl_2Ba	73,8	10,9	10,9	11,2	12,4	13,3
Cl_3Al	74,1	10,4	10,4	10,6	11,1	11,4
Cl_3Fe	74,1	9,2	9,4	9,6	10,3	10,6
Cl_4Th	73,4	5,6	5,6	5,8	6,0	6,3
HOK	72,3	7,9	8,6	11,1	18,4	19,1
SO_4K_2	73,6	10,9	11,1	12,0	12,7	12,8
PO_4K_3	73,7	15,9	16,5	17,3	18,2	19,0

La présence d'électrolytes a pour effet, dans tous les cas examinés (sauf pour Cl_4Th), d'augmenter l'abaissement de tension superficielle produit par la saponine. A égalité de concentration électrolytique, l'abaissement $\gamma_0 - \gamma$ de tension superficielle, lorsqu'on envisage des électrolytes ayant même anion (Cl^-) et des cations de valences différentes, va en diminuant à mesure que croît la valence du cation quel que soit l'instant auquel a lieu la mesure de tension superficielle. Pour l'ion Th^{4+} , l'abaissement de tension superficielle devient même inférieur à celui observé sur l'eau, en sorte que l'influence exercée par l'électrolyte change ici de sens.

c) CAS DES SELS HYDROLYSABLES. — Les expériences relatives à Cl_3Al et à Cl_3Fe présentent quelques anomalies. Si on effectue les mesures aussitôt après qu'on a réalisé le mélange de la solution de saponine et de la solution saline, on constate que la variation de la tension superficielle en fonction du temps ne suit pas la marche habituelle : au lieu de décroître à mesure que le temps augmente, cette tension va d'abord en augmentant en fonction du temps, passe par un maximum et décroît ensuite. C'est ce que montrent les nombres rassemblés dans le tableau V relatifs à la tension superficielle γ des solutions de saponine dans des milieux solvants constitués par des solutions de Cl_3Al de diverses concentrations s .

Les anomalies observées en présence de Cl_3Al et Cl_3Fe nous ont paru pouvoir être rattachées à l'hydrolyse lente que ces sels four-

TABLEAU V.

	γ				
	2 min.	10 min.	30 min.	1 h.	1 h.30 min.
1,0 N	59,4	63,5	63,3	63,1	60,5
0,5 N	60,8	61,6	60,6	59,8	59,8
0,2 N	61,2	64,4	65,8	65,8	65,4
0,1 N	57,4	64,3	64,9	65,3	63,9

nissent en solution et au cours de laquelle il y a formation d'hydroxyde. Celui-ci, qui apparaît à l'état colloïdal, est susceptible de fixer progressivement la saponine et cette adsorption peut rendre compte de la partie ascendante de la courbe de tension superficielle en fonction du temps.

Les anomalies disparaissent si l'on réalise le mélange de la saponine avec la solution électrolytique, non au moment de faire les mesures, mais 24 heures auparavant de manière que l'adsorption ait le temps d'atteindre l'état d'équilibre. C'est ce qui a été fait dans les expériences avec Cl_3Fe et Cl_3Al dont les résultats sont rapportés dans le tableau IV.

L'interprétation de l'effet produit par les sels susceptibles de s'hydrolyser en solution (Cl_3Al , Cl_3Fe , et Cl_4Th) est certainement complexe, l'adsorption par les hydroxydes ayant pour effet d'élever la tension superficielle de la saponine et la présence de ClH d'abaisser cette tension superficielle ainsi que le montre l'étude de l'action produite par cet acide sous de faibles concentrations.

3° *Influence du coefficient p_{H} .* — a) ACTION DES ACIDES ET DES BASES. — Le tableau VI donne les valeurs des abaisséments $\gamma_0 - \gamma$ obtenus à divers instants t en présence de concentrations relativement faibles de ClH et HONa .

TABLEAU VI.

	$\gamma_0 - \gamma$					
	2 min.	5 min.	10 min.	30 min.	1 h.	1 h.30 min.
$\text{ClH } 50.10^{-4} \text{ N}$	16,9	16,9	17,7	20,7	23,1	23,9
— 10 —	18,9	19,3	19,4	19,9	22,1	21,9
— 4 —	19,3	19,7	19,9	22,2	22,2	22,5
— 2,5 —	15,3	15,3	15,9	17,9	18,9	18,9
— 2 —	9,8	9,9	10,0	14,0	16,4	16,9
— 0 —	7,6	7,7	7,7	9,1	9,9	10,5
$\text{HONa } 5.10^{-4} \text{ N}$	8,4	8,4	8,9	10,4	11,4	11,9
— 10 —	9,5	9,5	9,5	9,8	11,2	12,2
— 50 —	7,9	8,0	8,4	8,9	9,7	10,4

Les expériences faites en présence de ClH montrent qu'une concentration relativement faible de cet acide détermine un abaissement notable de la tension superficielle de la saponine. On sait que les acides détruisent la saponine mais il ne semble pas que cette action chimique puisse suffire à rendre compte des résultats observés puisqu'une destruction de la saponine devrait s'accom-

pagner d'une élévation de la tension superficielle. Il paraît plutôt y avoir là une action spécifique des ions H^+ susceptible d'ailleurs de se combiner à une transformation chimique de la saponine. Ce résultat montre de toute manière que pour obtenir des mesures de la tension superficielle qui soient comparables entre elles, il est absolument nécessaire d'assurer un coefficient p_H invariable des solutions étudiées.

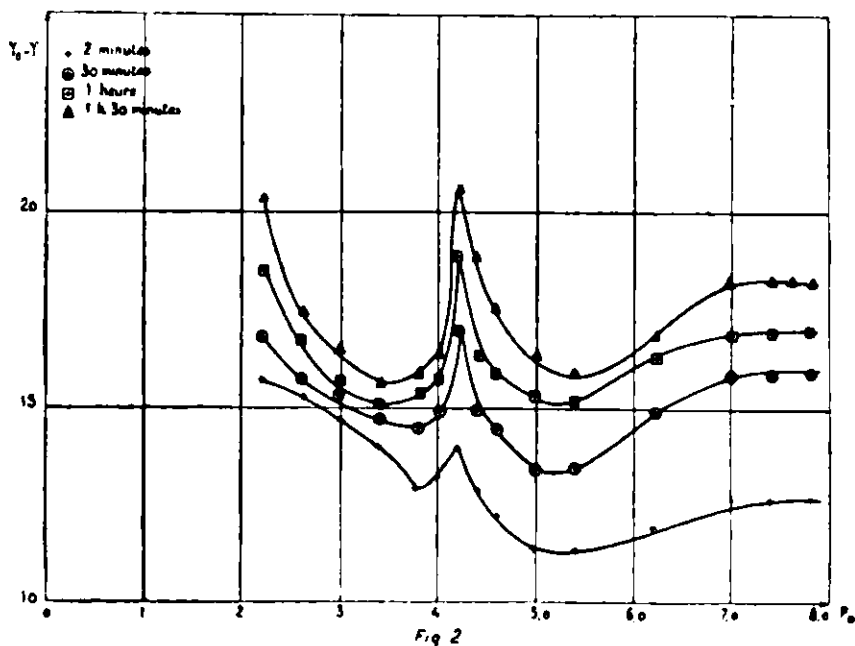
La présence de soude sous les mêmes concentrations n'exerce qu'une influence beaucoup plus faible.

b) ACTION DES MÉLANGES RÉGULATEURS. — Afin de préciser l'influence qu'exerce la concentration en ions H^+ du milieu solvant, nous avons étudié la tension superficielle des solutions de saponine dans des milieux tamponnés dont les coefficients p_H varient régulièrement. Comme milieux solvants nous avons utilisé :

a) Les mélanges de Mc. Ilvaine formés de phosphate disodique et d'acide citrique (pour les p_H compris entre 2,2 et 8,0).

b) Les mélanges de Sørensen formés de citrate disodique et d'acide chlorhydrique (pour les p_H compris entre 1,04 et 4,89) et de citrate disodique et de soude (pour les p_H compris entre 4,96 et 6,69).

c) Les mélanges de Clarck et Lubs formés de phtalate acide de potassium et d'acide chlorhydrique (pour les p_H compris entre 2,2 et 3,8) et de phtalate et de soude (pour les p_H compris entre 4,0 et 6,2).

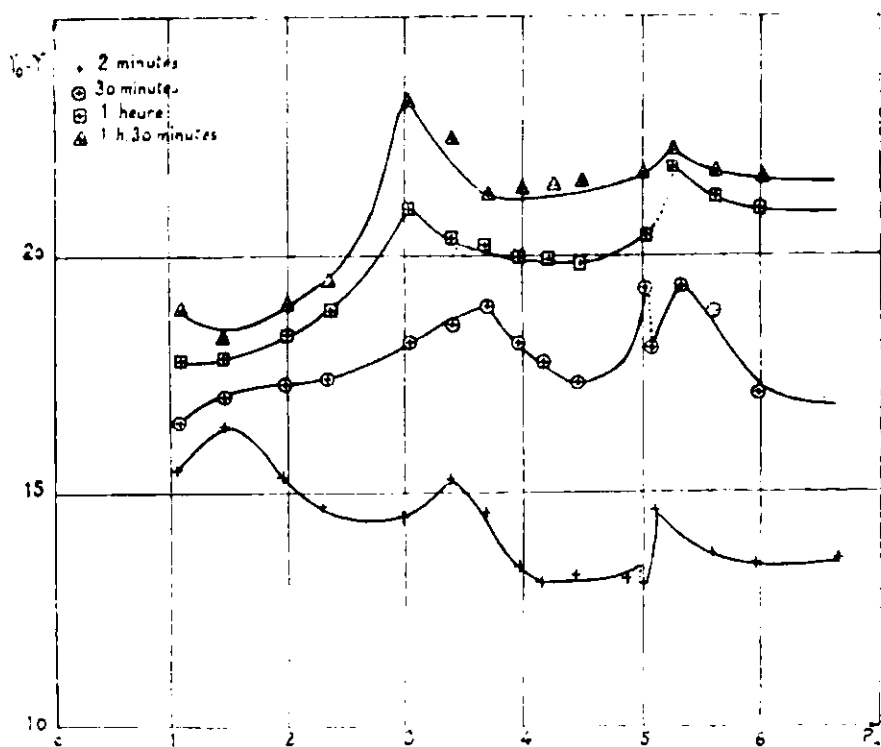


Mélanges de Mc Ilvaine ($\theta = 15^\circ$)

d) Les mélanges de Clarck et Lubs formés de phosphate monopotassique et de soude (pour les p_H compris entre 5,8 et 8,0).

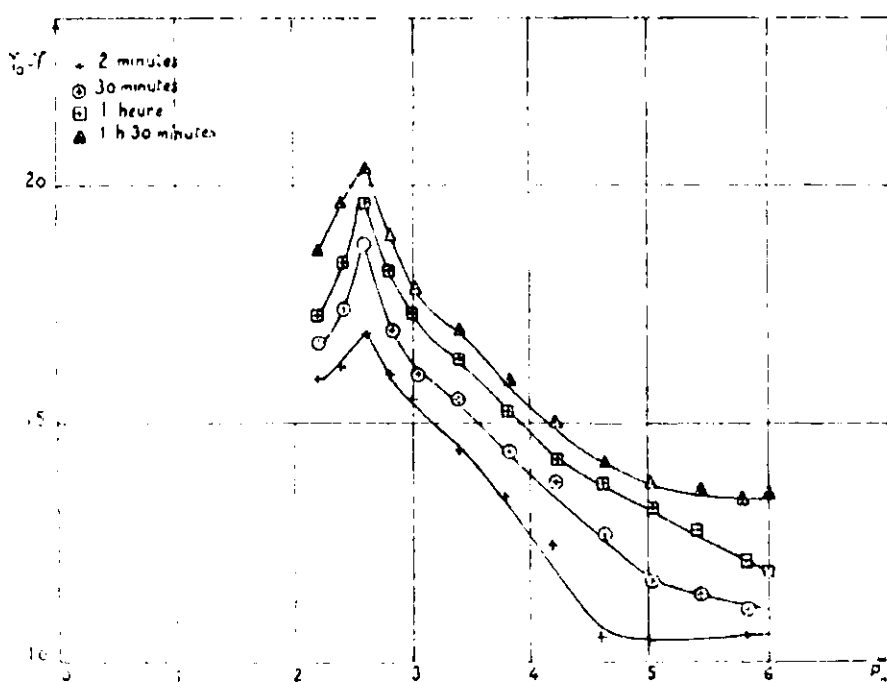
Les courbes qui représentent pour les mélanges de Mc. Ilvaine, dont les coefficients p_H varient de 2,2 à 8,0 (*fig. 2*), les variations de $\gamma_0 - \gamma$ en fonction du p_H à divers instants passent toutes par un maximum très net vers $p_H = 4,2$; ces courbes s'abaissent lorsque le

coefficient p_H croît au delà de la valeur qui correspond au maximum et présentent un minimum moins prononcé vers $p_H = 5,4$, puis croissent à nouveau et semblent tendre vers une limite.



Mélanges de Sørensen ($\theta = 15^{\circ},7$)

Les courbes relatives aux mélanges de Sørensen (*fig. 3*), dont les p_H s'étendent de 1,04 à 6,69, ont une allure analogue mais sans cependant se superposer aux précédentes. Elles présentent un



Mélanges de Clark et Lubs ($\theta = 16^{\circ},5$)

maximum net vers $p_H = 3,0$, puis décroissent à partir du maximum en présentant toutefois une discontinuité pour $p_H = 4,9$ lorsque la composition des mélanges change de nature par substitution de HONa à ClH .

Les courbes relatives aux mélanges de Clarck et Lubs (*fig. 4*), dont les p_H varient de 2,2 à 6,2, présentent un maximum, moins net cependant que pour les courbes précédentes, au voisinage de $p_H = 2,6$; elles décroissent ensuite pour tendre vers une limite au voisinage de $p_H = 5,4$, sans présenter de discontinuité très nette pour $p_H = 4,2$ bien que la composition des mélanges change alors de nature par substitution de HONa à ClH .

Pour les mélanges de Clarck et Lubs dont les p_H sont compris entre 5,8 et 8,0, on constate que les valeurs de $\gamma_0 - \gamma$ n'éprouvent que de très faibles variations en fonction du p_H . En outre, et c'est un caractère assez curieux qui mérite d'être signalé, pour de tels mélanges la tension superficielle de la solution de saponine ne varie pas sensiblement en fonction du temps.

La conclusion la plus générale que l'on puisse dégager de ces résultats, c'est que l'abaissement $\gamma_0 - \gamma$ des tensions superficielles produit par la présence de saponine sur divers milieux solvants, varie avec le coefficient p_H de ces milieux mais dépend en outre de la composition des milieux utilisés pour réaliser ce coefficient p_H en présentant un maximum pour une valeur de ce coefficient comprise entre 3 et 4 environ.

N° 82. — Sur les alcaloïdes de *Roemeria refracta* D. C. (1).

3^e mémoire sur les alcaloïdes des Papavéracées; par
R. KONOWALOWA, S. YUNOUSSOFF et A. OREKHOFF.

(15.1.1939.)

On a isolé de *Roemeria refracta* D. C. un nouvel alcaloïde : la roémérine $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_6$, dont la formule peut être développée en $\text{C}_{16}\text{H}_{12}(\text{N}.\text{CH}_3)(\text{O}.\text{CH}_3)_3$. L'allure de la dégradation d'après Hofmann, ainsi que les autres réactions de ce corps permettent de lui attribuer la constitution d'une méthylène-dioxy-aporphine.

Au cours de l'étude des Papavéracées de l'U. R. S. S., que nous avons entreprise, nous avons eu l'occasion de nous occuper aussi de *Roemeria refracta* D. C. (Synonymes : *Roemeria rhoedifolia* Boiss., *Roemeria bicolor* Rgl. et *Glaucium refractum* Stew. et D. C.) qui se rencontre abondamment dans les champs de l'Asie Centrale. La plante a été recueillie par l'un de nous (S. Y.) en été 1937 aux environs de la ville de Tachkent.

L'extraction de la plante par le dichlorure d'éthylène nous a donné, avec un rendement d'environ 0,2 0/0, un mélange d'alca-

(1) Mémoires précédents, R. KONOWALOWA, S. YUNOUSSOFF et A. OREKHOFF, *Ber.*, 1935, 68, 2158, 2277.

loïdes, se présentant sous forme d'une masse brune et résineuse. Traité par l'acide chlorhydrique, ce mélange nous a donné un chlorhydrate cristallisé peu soluble, dont nous avons pu isoler une base cristallisée (F. 102-103°), dont les propriétés diffèrent de celles de tous les alcaloïdes connus et pour laquelle nous proposons le nom de *roémérine*. La composition de cet alcaloïde correspond à la formule brute $C_{18}H_{17}NO_2$; son azote est tertiaire et porteur d'un groupe CH_3 . Les deux atomes d'oxygène se trouvent sous la forme d'un groupement dioxy-méthylénique, comme le démontre l'essai avec la phloroglucine et l'acide sulfurique d'après Gaebel (2).

On peut par conséquent développer la formule de la roémérine de la manière suivante :



En comparant la formule de la roémérine à celles des nombreux alcaloïdes de la série de l'aporphine (bulbocapnine, corydine, actinodaphnine, isothébaïne, etc.), on peut voir qu'elle présente la plus grande analogie avec les dernières, qui sont tous des dérivés d'un noyau $C_{17}H_{17}N$ unique (aporphine ou phénanthrène-isoquinoléine) et ne diffèrent que par la nature et la position des groupes substituants. Il y avait donc lieu de penser que la roémérine se rattache également à ce noyau. Les travaux de Gadamer (3) ont montré que les alcaloïdes de la série de l'aporphine subissent sous l'action des anhydrides et des chlorures d'acides une ouverture du noyau azoté avec formation de produits dépourvus de propriétés basiques et ayant perdu leur activité optique. La roémérine se compose vis-à-vis de l'anhydride acétique d'une manière analogue et donne un dérivé optiquement inactif et n'ayant plus de propriétés basiques. La distillation de la roémérine avec la poudre de zinc nous a donné du phénanthrène, ce qui confirme également notre manière de voir. Enfin la dégradation de la roémérine par la méthode de Hofmann présente une allure absolument analogue à la marche de la dégradation de l'apomorphine, de la bulbocapnine et des autres alcaloïdes de cette série.

L'iodométhylate de la roémérine (II) donne par chauffage avec HOK alcoolique la des-N-méthyle-roémérine $C_{19}H_{19}NO_2$ cristallisée (III) (F. 73-74°) et optiquement inactive.

En traitant l'iodométhylate de cette dernière base par HOK alcoolique on observe un abondant dégagement de triméthylamine et formation d'un produit cristallisé, ne contenant plus d'azote (IV) (F. 86-87°). Ce produit, qui accuse un caractère nettement non saturé, fut oxydé par le permanganate, ce qui nous a donné un acide cristallisé $C_{16}H_{10}O_4$ (V) (F. 263-264°). L'élimination de CO_2 de cet acide a été effectuée en chauffant ce dernier avec de la quinoléine en présence du catalyseur au chromite de cuivre (« copper chromite catalysator »), préparé d'après les indications de Adkins (4).

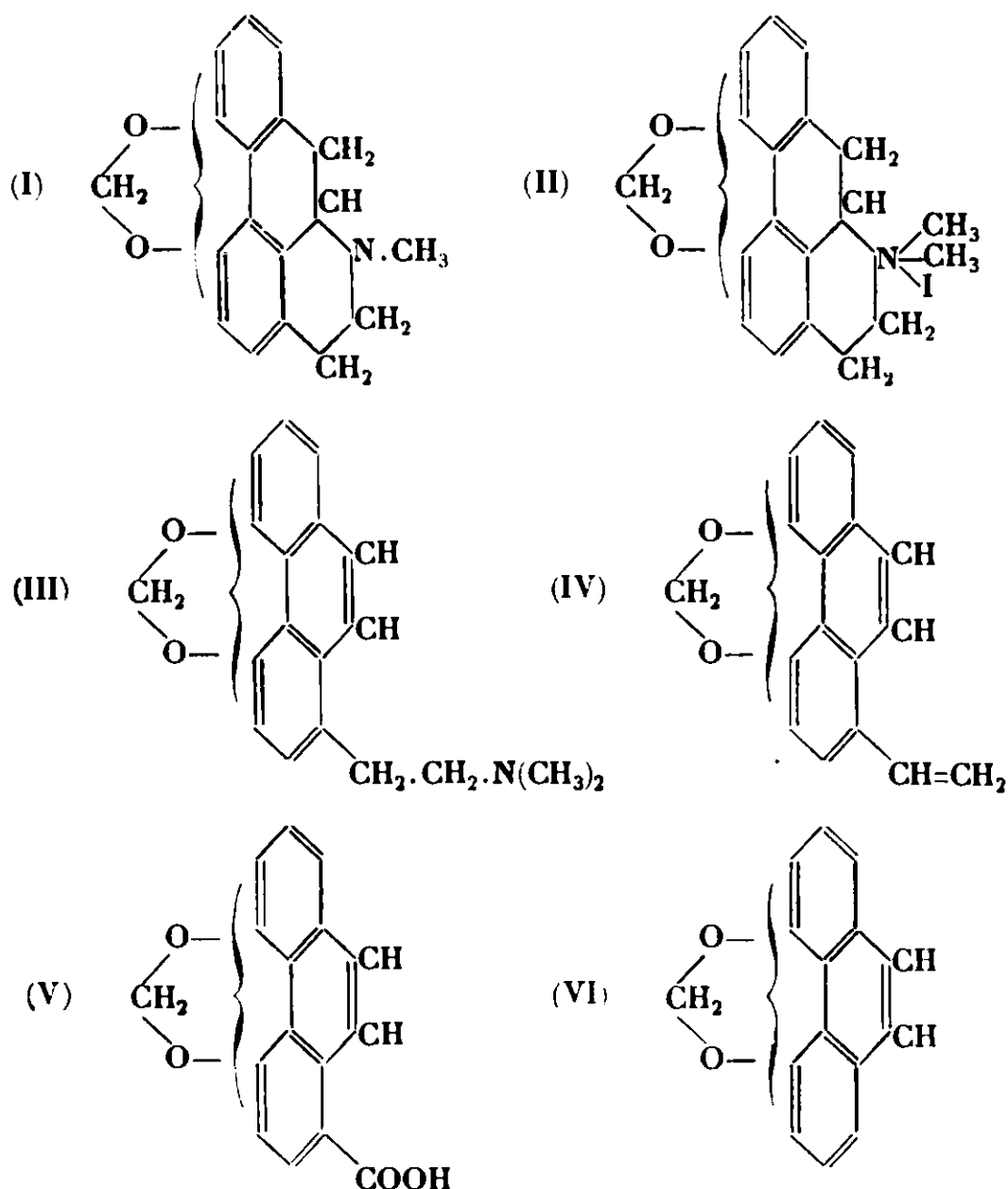
(2) GAEBEL, *Arch. d. Pharm.*, 1910, 248, 225.

(3) GADAMER, *Arch. d. Pharm.*, 1921, 259, 135.

(4) ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 1091.

L'élimination de CO_2 se fait assez facilement et donne un produit neutre $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (VI) (F. 84-85°). Etant donné que cette allure de la dégradation correspond exactement à celle qu'on observe au cours de la dégradation de tous les alcaloïdes aporphiniques, nous sommes en droit de conclure que la roémérine (I) appartient également à cette série et que le produit final de la dégradation représente un méthylène-dioxy-phénanthrène (VI).

La marche de la dégradation peut être représentée par les schémas suivants :



Pour élucider complètement la constitution de la roémérine il reste encore à déterminer la position du groupement dioxyméthylénique.

Nous poursuivons l'étude de cette question et espérons pouvoir donner bientôt quelques précisions à ce sujet.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Extraction et purification de la roémérine.

7 kg. de la plante sèche et finement broyée, sont humectés par l'ammoniaque à 6 0/0 et épuisés au dichlorure d'éthylène. Les extraits obtenus sont agités à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique à 10 0/0. Les solutions acides réunies sont fortement alcalinisées par la soude à 40 0/0, en refroidissant dans la glace, et épuisées à l'éther. L'extrait éthéré donne, après élimination du dissolvant, 14 g. (soit 0,2 0/0) d'un mélange de bases qui se présente sous forme d'une masse brune et résineuse.

Le mélange d'alcaloïdes (14 g.) est additionné d'acide chlorhydrique à 5 0/0 jusqu'à réaction acide au tournesol. Il se forme aussitôt un précipité cristallin de chlorhydrate de roémérine brute, qui est essoré et lavé avec un peu d'eau. Rendement : 4,2 g., F. 257-260°.

L'eau-mère chlorhydrique est épuisée à plusieurs reprises par le chloroforme qui lui enlève une partie des chlorhydrates dissous. L'extrait chloroformique est réduit par distillation à un volume de 50 cm³ et le reste évaporé à l'air. Le résidu résineux (3,4 g.) cristallise partiellement par trituration avec un peu d'acétone. On évapore l'acétone, on reprend le résidu par 10 cm³ d'eau et on essore le précipité cristallin. Rendement : 1,2 g., F. 257-160°. Identique avec le chlorhydrate de roémérine ci-dessus.

L'extraction de 150 kg. de plante, faite dans les conditions ci-dessus, a donné 300 g. d'un mélange de bases soit 0,2 0/0.

Purification du chlorhydrate brut.

5,4 g. de chlorhydrate (F. 257-260°) sont dissous dans 81 cm³ d'eau chaude, décolorés au charbon actif et filtrés. Ils se déposent par refroidissement des cristaux en tablettes irrégulières F. 260-262°. Une deuxième cristallisation dans l'eau chaude (1 : 15) donne des tablettes incolores F. 262-263° ne s'élevant plus après une nouvelle cristallisation. Rendement : 4,2 g.

Préparation de la base roémérine.

4,2 g. de chlorhydrate pur sont traités par 25 cm³ d'ammoniaque à 10 0/0 et repris par l'éther. La base cristallise par concentration de la solution éthérée en prismes incolores. F. 101-102°,5. Après une nouvelle cristallisation dans l'éther, le P. F. monte à 102-103° pour y rester constant.

0,3150 g. de base dans 10 cm³ d'alcool absolu. $l = 0,95$ dm. : $\alpha_D = -2^\circ,30$; $[\alpha]_D = -77^\circ,18$.

La roémérine se dissout assez facilement dans l'éther, l'alcool, l'acétone, le chloroforme et l'acétate d'éthyle ; peu soluble dans l'éther de pétrole et le benzène, insoluble dans l'eau.

$C_{18}H_{17}NO_2$ Trouvé C 77,62, 77,63 H 6,35 et 6,19 N 5,24 et 5,16 N CH₃, 7,28 P mol. = 278,7
 Calculé 77,42 6,09 5,02 10,47 279

Ne contient ni OH, ni CH₃O (micro-Zerewitinoff et micro-Vieböck). Réaction du groupe dioxyméthylène, avec la phloroglucine et l'acide sulfurique, fortement positive.

Chlorhydrate de la roémérine. — Ce sel s'obtient en additionnant une solution alcoolique de la base d'une solution alcoolique de ClH; il se dépose aussitôt sous forme de petites tablettes. Après une cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool F. 262-263°. Peu soluble dans l'eau froide (1 : 200) et l'alcool.

$C_{18}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ Trouvé Cl 11,29 Calculé Cl 11,25

Picrate de la roémérine. — En mélangeant des solutions alcooliques de la base et d'acide picrique, il se dépose une poudre jaune (F. 191°). Recristallisé dans l'alcool à 50 0/0, le picrate forme de fines aiguilles jaunes, se colorant à la lumière en rouge orangé, F. 195-196°.

Iodométhylate de la roémérine. — 1 g. de roémérine est dissous dans 15 cm³ d'alcool méthylique, additionné de 1 cm³ d'iodure de méthyle et chauffé à reflux pendant 30 minutes. Il se dépose une poudre microcristalline (Rendement : 1,7 g.).

Recristallisé dans l'alcool chaud (1 : 60) l'iodométhylate forme des aiguilles incolores et brillantes, peu solubles dans l'eau, F. 215-216°.

$C_{18}H_{17}O_2N \cdot CH_3I$ Trouvé I 30,10 Calculé I 30,17

Dégradation de la roémérine d'après la méthode de Hofmann. des-N-méthyl-roémérine. — 1 g. d'iodométhylate de roémérine est additionné d'une solution de 3 g. de HOK dans 15 cm³ d'alcool méthylique et chauffé 6 heures à reflux au B.-M. On distille l'alcool (vers la fin dans le vide), on reprend le résidu par 20 cm³ d'eau et on épuise à l'éther. La solution étherée, concentrée à un volume de 5-10 cm³, dépose la base sous forme d'aiguilles incolores. F. 71-73°. Rendement : 0,7 g. Recristallisée dans l'éther, la base fond à 73-74°. Insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; optiquement inactive.

$C_{18}H_{17}O_2N$ Trouvé C 77,64 et 77,54 H 6,27 et 6,31 N 4,77 et 4,79
 Calculé 77,81 6,48 4,78

Iodométhylate de la des-N-méthyl-roémérine.

0,7 g. de des-N-méthyl-roémérine sont dissous dans 10 cm³ d'alcool méthylique, additionnés de 1 cm³ d'iodure de méthyle et chauffés 15 min. au B.-M. L'iodométhylate se dépose aussitôt à l'état cristallisé. Rendement : 1 g., F. 271-273°. Recristallisé dans l'alcool à 50 0/0 (1 : 25) l'iodométhylate fond à 274-275°. Peu soluble dans l'eau, plus facilement dans l'alcool.

Méthylène-dioxy-vinyl-phénanthrène.

2,7 g. d'iodométhylate de des-N-méthyl-roémérine sont chauffés au B.-M. avec une solution de 6 g. de HOK dans 25 cm³ d'alcool

méthyllique. Le dégagement de triméthylamine commence aussitôt. Après 5 min. de chauffage, on chasse l'alcool dans le vide, on additionne le résidu de 25 cm³ d'eau et on reprend par l'éther. L'iodométhylate non transformé (0,9 g.) se dépose sous forme d'une poudre incolore, qu'on élimine par filtration. La solution étherée est lavée d'abord à l'acide chlorhydrique à 5 0/0, puis à l'eau et concentrée à un volume de 5-10 cm³. En refroidissant dans la glace, on obtient un dépôt de cristaux aiguillés incolores (0,8 g.). F. 85-86°,5. L'eau-mère en donne encore 0,1 g. Recristallisé dans l'éther, le produit fond à 86-87°.

L'iodométhylate récupéré (0,9 g.) est de nouveau traité par HOK alcoolique et donne encore 0,5 g. de dérivé phénanthrénique. Rendement total : 1,4 g. Facilement soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme, difficilement dans l'éther de pétrole, insoluble dans l'eau.

$C_{17}H_{13}O_2$	Trouvé	C 82,26 et 82,22	H 4,70 et 4,87
	Calculé	82,26	4,84

*Oxydation du méthylène-dioxy-vinyl-phénanthrène.
(Acide méthylène-dioxy-phénanthrène-8-carbonique).*

2,5 g. de dérivé vinyle-phénanthrénique ci-dessus sont dissous dans 125 cm³ d'acétone pure et additionnés peu à peu (dans l'espace de 2 heures) de 4,5 g. de permanganate finement pulvérisé. La décoloration, qui se fait très rapidement au début, se ralentit vers la fin. On laisse reposer à la température ordinaire jusqu'à décoloration complète (2-3 h.) et on essore le mélange de MnO₂ et de sels potassiques déposés. (Eau-mère acétonique A). Le précipité est lavé avec des portions successives de 25 cm³ d'eau chaude jusqu'à ce que le filtratum cesse de donner un trouble par acidulation par l'acide chlorhydrique (en tout 150 cm³ d'eau). Les trois premiers extraits aqueux (75 cm³) donnent par refroidissement un dépôt cristallin de sel potassique sous forme d'aiguilles jaune clair (0,6 g.). Ce sel est traité par ClH à 5 0/0 et repris à l'éther. La solution étherée est réduite à un volume de 10 cm³ et donne par refroidissement dans la glace de fines aiguilles jaunâtres de l'acide (Rendement : 0,3 g., F. 262-263°). L'eau-mère aqueuse est concentrée, acidulée par ClH et reprise à l'éther. On obtient, par concentration de la solution étherée encore 1,8 g. du même acide (F. 258-261°).

L'eau-mère acétonique A est distillée au B.-M. et laisse 0,2 g. d'une poudre jaunâtre. Traité par ClH à 5 0/0 et l'éther, ce produit donne encore 0,1 g. de l'acide ci-dessus. Le rendement total en acide méthylène-dioxy-phénanthrène-carbonique est de 2,3 g. L'acide brut, ainsi obtenu, est purifié par deux cristallisations dans l'acétone chaude. On l'obtient ainsi sous forme de petites aiguilles, légèrement jaunâtres.

F. 263-264°. Facilement soluble dans l'acétate d'éthyle, plus difficilement dans l'alcool, l'acétone et l'éther, presque insoluble dans l'eau.

$C_{16}H_{10}O_4$	Trouvé	C 72,23 et 72,34	H 3,77 et 3,78
	Calculé	72,11	3,76

*Elimination de CO₂.
Méthylène-dioxy-phénanthrène.*

1 g. d'acide méthylène-dioxy-phénanthrène-8-carbonique est mélangé avec 3 g. de « copper chromite catalysator », additionné de 10 cm³ de quinoléine et chauffé à ébullition jusqu'à cessation complète du dégagement de CO₂ (3 heures env.). Le mélange refroidi est dilué de 15 cm³ d'éther et filtré. Le précipité sur filtre est lavé d'abord à l'acide chlorhydrique à 10 0/0, puis avec 150 cm³ d'éther. Les solutions étherées obtenues, sont lavées à ClH à 10 0/0 pour éliminer la quinoléine, puis à la soude à 5 0/0 et finalement à l'eau. La solution lavée est décolorée au noir animal et évaporée. L'huile résiduelle (0,8 g.) se transforme par repos en une masse cristalline F. 84-83°. Recristallisé dans l'alcool méthylique, le méthylène-dioxy-phénanthrène forme de petites tablettes incolores F. 84-85°. Très soluble dans l'éther et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool méthylique et éthylique.

C ₁₃ H ₁₀ O ₂	Trouvé	C 80,85 et 80,90	H 4,70 et 4,62
	Calculé	81,07 et 4,30	

En additionnant une solution alcoolique de ce corps d'une solution alcoolique d'acide picrique, on obtient le *picrate*, formant des cristaux rouge orangé, F. 167-168°.

(Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Section des alcaloïdes, Moscou.)

**N° 83. — Dispositif pour les mesures avec l'électrode à gouttes de mercure (Polarographe de Heyrovsky);
par Reinaldo VANOSSI.**

(24.1.1939.)

On décrit un dispositif expérimental pour la polarographie. Les détails de l'appareil ont été a peu près tous améliorés. La modification la plus importante est la substitution d'une électrode de référence externe à l'électrode interne habituellement employée. On indique les nombreux avantages du nouveau dispositif.

Depuis 1922-1923 Heyrovsky a introduit dans la recherche en Chimie, et particulièrement en analyse, l'électrode à gouttes de mercure, que Kucera avait déjà employée en 1903. La « polarographie » a été édifiée sur cette base et c'est un excellent instrument de travail, sans être, toutefois, en chimie analytique, la technique d'usage universel que l'on a cru entrevoir.

On trouve de nombreuses applications de cette méthode dans l'abondante bibliographie qui existe sur ce sujet, et, en particulier dans les ouvrages de Heyrovsky (1), Hohn (3) et Semerano (5).

Dans ce mémoire nous décrirons quelques modifications que

nous avons introduites au dispositif d'électrolyse et qui, à notre avis, peuvent améliorer sensiblement la technique générale. Le circuit électrique comprend un accumulateur de 4 V; un potentiomètre à tambour de Kohlrausch; un voltmètre de 3 V; un galvanomètre sensible à 3×10^{-9} A; des rhéostats pour régler la tension du potentiomètre, pour shunter et régler le galvanomètre et pour compenser le courant; un commutateur pour que l'électrode à gouttes soit, tantôt anode, tantôt cathode. Tout ce matériel, de bonne qualité, couramment employé en radio, est monté sur une planche de « bakelite ». On mesure le potentiel de l'électrode impolarisable, quand on le juge nécessaire avec un voltmètre à lampe, type double triode, qui a été utilisé d'abord par Hiltner (2), et que nous avons adapté (6) au type américain N° 19. Avec cet appareil on ne risque pas de changer l'allure des courbes polarographiques et on peut obtenir une sensibilité de 1-2 mV (si on prend soin de l'isolement général et celui du système polarographique). La lecture du potentiel de l'électrode impolarisable se fait directement, si l'on veut à volonté pendant l'expérience; si c'est nécessaire, on lit aussi le potentiel de l'électrode à gouttes, au commencement et avant de faire passer le courant. (Contacts 1-3 et 4-6 pour la première électrode; 3-5 et 2-4 pour l'autre; manœuvrés par le commutateur K de la fig. 1.)

La sensibilité du galvanomètre peut se mesurer avec une résistance convenable (un mégohm, p. ex.), vérifiée au préalable, et que l'on met à la place de la cellule d'électrolyse. Avec une certaine tension, fixée d'avance, on lit la déviation du galvanomètre sur l'échelle placée à un mètre. Simultanément on juge si les oscillations sont suffisamment amorties et si, en tournant complètement le potentiomètre, les potentiels appliqués sont proportionnels aux déviations. On vérifie aussi si les contacts sont parfaits.

La figure 1 montre la disposition générale du système d'électrolyse. En A se trouve l'électrode à gouttes avec le réservoir de mercure dont la pression peut être augmentée avec une poire en caoutchouc de manière à obtenir une certaine vélocité des gouttes. On branche le capillaire sur le réservoir de Hg avec un gros tube élastique en caoutchouc ce qui permet un remplacement facile. Le long tube en verre porte une rangée de traits, à sa partie supérieure, pour pouvoir contrôler la pression constante fournie au réservoir. On règle cette pression en manœuvrant le robinet de façon que si l'on vient à établir la communication avec l'atmosphère, au moyen du tube étiré en capillaire très fin, on puisse ainsi, la faire baisser très régulièrement. Pour que la pression se maintienne à 1-3 mm. de Hg près, pendant 15-30 minutes (ces petites variations n'introduisent aucun changement sensible des courants de diffusion) on doit prendre soin de graisser soigneusement le robinet rodé. Il peut même être utile de souffler sur le bord du réservoir deux saillies pour fixer un gros fil de fer et y attacher fortement le bouchon.

Ce dispositif, d'emploi très commode empêche surtout l'introduction d'impuretés dans le Hg par le caoutchouc du long tube avec les dispositifs couramment employés; inconvénient évité seu-

lement en partie, par l'usage d'un caoutchouc spécial. Dernièrement (4) on a proposé un autre moyen pour se débarrasser du tube en caoutchouc et pour obtenir un ensemble plus rigide; cependant

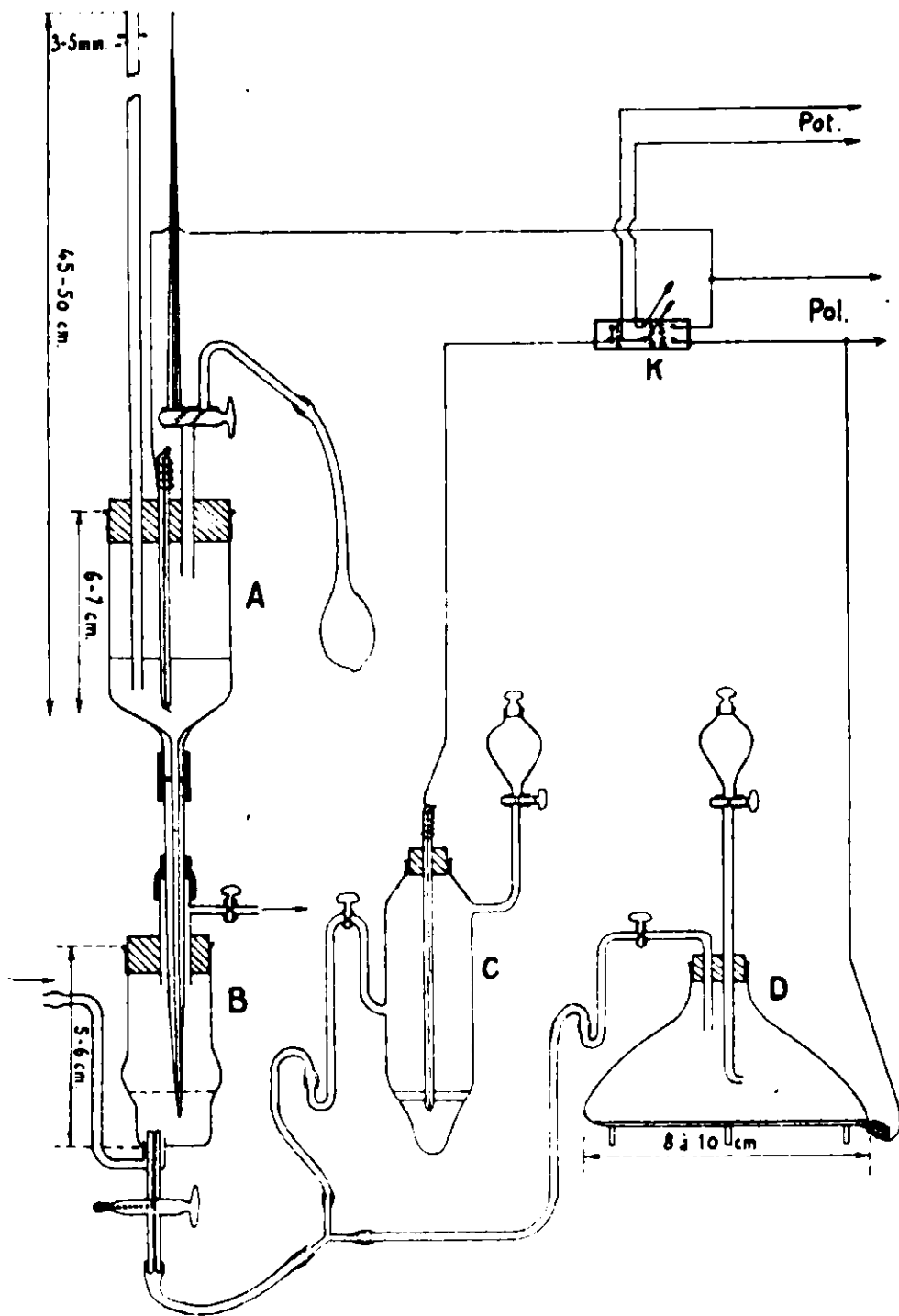


Fig. 1.

A Réservoir de Hg de l'électrode à gouttes.

B Cellule pour l'analyse du liquide.

C Electrode de référence (Hg/HgCl_2 , ClK sat.).

D Electrode externe de base ($\text{Hg}/\text{Cl}_2\text{Hg}_2$, ClK sat. ou Ag/ClAg , ClK sat.).

Pot. Conducteurs pour le potentiomètre à tube (double triode n° 19) qui permettra la mesure du potentiel des électrodes (commutateur K).

Pol. Conducteurs qui vont au circuit potentiométrique polarographique.

la construction de ce dispositif est moins simple que celui que nous avons imaginé; le nôtre permet, en plus, de mesurer la pression de Hg avec plus de précision, facteur important pour régler la vitesse de chute des gouttes.

A la figure 1, B, C, D rassemblés forment le système d'électrolyse; B est le récipient qui contient la solution que l'on veut analyser; D, l'électrode externe impolarisable et C, l'électrode de comparaison; celle-ci est nécessaire seulement s'il faut mesurer ou contrôler le maintien du potentiel de l'électrode impolarisable, pendant la manipulation. On a donc travaillé ici avec la méthode de l'électrode externe, qui a quelques avantages que nous décrivons plus loin.

Nous avons trouvé que la forme du réservoir B est utile parce qu'elle permet le traitement de 2-4 ml. de solution, et même moins, si l'on réduit ses dimensions. Ce volume exige un courant de gaz de 3-5 minutes pour enlever O_2 . Le bouchon permet le passage du capillaire qui glisse dans un tube concentrique qui laisse passer le gaz inerte employé pour déplacer l'oxygène de l'électrolyte; on peut aussi placer un petit tube dans le bouchon que l'on joint à une burette pleine de la solution que l'on désire faire arriver dans la cellule. Dans ce cas, après chaque addition, on fait passer un peu de gaz inerte pour éliminer O_2 dissous ce qui exige, pour des petits volumes, une à trois minutes, et ce qui, à la fois, permet d'obtenir l'homogénéité de la solution. Cette méthode évite ainsi le dispositif plus compliqué, souvent employé, pour obtenir que la solution ajoutée soit traitée préalablement par le même gaz qui sort de la cellule.

Dans la partie inférieure de la cellule se trouve le tube d'entrée du gaz et, concentriquement un tube qui porte un robinet à trois voies, avec orifice latéral, pour permettre un joint électrolytique avec l'électrode externe. Quand on n'a pas sous la main le récipient indiqué, on peut s'arranger avec un morceau de tube de verre de 20 mm. de diamètre environ que l'on bouche à la partie inférieure pour y faire passer le robinet décrit; celui-ci est de préférence capillaire, de 2 mm. d'embouchure et avec ce dispositif on laissera passer le gaz par la partie supérieure. Avec ce robinet, on ne risque pas de contaminer la solution à analyser avec l'électrode externe (*).

Pour commencer l'opération, on ferme complètement le robinet à 3 voies; on introduit la solution que l'on veut analyser et, avant de laisser passer le gaz, on ouvre le robinet de l'électrode externe; le liquide de cette électrode s'écoule jusqu'à ce qu'il arrive au niveau du robinet de la cellule, ce robinet a été placé de telle façon que l'air du conduit s'échappe par son tube latéral. On tourne ensuite très lentement le robinet pour le remettre dans la position verticale et remplir de cette façon son conduit intérieur en ayant soin de ne pas dépasser de 1-2 mm. l'intérieur du tube qui conduit à la cellule. On ferme ensuite le robinet de l'électrode externe et

(*) Ce genre de récipient est très indiqué pour les mesures de pH avec plusieurs électrodes.

on remet celui de la cellule en bonne position pour que le petit excès de pression intérieure s'égalise par le tube latéral. On tourne alors rapidement de 180° pour laisser échapper le liquide de la cellule vers l'extérieur. Ceci fait, on coupe toutes les communications pour faire ensuite passer le gaz qui doit déplacer O_2 .

Quand on commence la mesure, on fait tourner à nouveau le robinet pour mettre en communication l'électrode externe avec l'extérieur; on évite ainsi tout excès de pression insoupçonné, et finalement on met définitivement en communication directe la cellule avec l'électrode (*). Si l'on manipule avec soin, le liquide de l'électrode externe (densité plus grande) reste dans le tube du robinet et la diffusion est suffisamment lente pour que les mesures aient le temps de se faire sans que la solution soit contaminée. Si B n'est pas bien fermé, il peut se produire un vide par diffusion, quand on utilise H_2 comme gaz purgeur; ceci entraîne un peu d'électrolyte de l'électrode externe.

Le dispositif que nous venons de décrire augmente très peu la résistance interne du système, puisque pour le genre d'électrode externe employé (avec ClK saturé) intervient presque uniquement la hauteur de liquide à analyser compris entre la cellule et le robinet: les courants de diffusion (polarographiques) sont à peu près égaux à ceux que l'on obtient avec l'électrode impolarisable interne. La sensibilité n'est donc pas troublée.

L'électrode externe de calomel saturé, D, a une forme semblable à celle de Hohn (3) (SO_4Hg_2/Hg), mais on a remplacé la gélose par un entonnoir-dépôt qui facilite les manipulations, et, en même temps, permet la sortie des impuretés du conduit, après chaque opération. En outre, nous le substituons à celui de calomel saturé. Cette électrode a les avantages suivants: maintien de la concentration, bas potentiels de contact, grande densité de l'électrolyte, bonne conductivité; construction très simple. Nous avons employé aussi, avec succès, une électrode de $Ag/ClAg, ClK$ sat. construite avec une feuille d'argent pur, de 0,1 mm. environ d'épaisseur, dimensions 10×100 cm. ce qui fait une surface de 2000 cm^2 ; cette feuille, convenablement enroulée dans un récipient cylindrique, porte un fil d'argent riveté qui sert de contact externe. Auparavant, la feuille est trempée dans une solution chaude de $HONa$, lavée à l'eau pure, séchée et ensuite mise dans une solution saturée de ClK et $ClAg$; finalement on la polarise anodiquement pendant quelques minutes. Le potentiel, qui varie légèrement avec les impuretés, était en ce cas $+ 0,2120 \text{ V}$ à 20° C par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (**). Pour des courants de l'ordre de 10^{-5} A , on a trouvé une polarisation de quelques mV. Quand on

(*) Il est avantageux d'essayer une fois pour toutes le maniement avec une solution de NO_3Ag que l'on introduit dans la cellule, pour observer si le précipité de $ClAg$ peut envahir la cellule. On doit faire cet essai dans les mêmes conditions que la manipulation polarographique.

(**) Nous préférons exprimer les potentiels, en référence à l'électrode normale d'hydrogène, au lieu de celui du calomel normal comme on a l'habitude de le faire en polarographie.

emploie simultanément cette électrode de référence C on met un récipient intermédiaire, rempli de solution saturée de ClK.

A ma connaissance, l'emploi d'une électrode impolarisable externe, d'une façon générale et normale n'est pas enregistrée par la bibliographie; cependant ses avantages sont nombreux dans les opérations polarographiques : 1) on n'a pas besoin de renouveler le mercure, après chaque opération (plusieurs ml. généralement) ce qui représente une économie dans la purification périodique des quantités de Hg que l'on va en accumulant; 2) on évite les réactions qui pourraient se produire entre la solution examinée et le Hg, réactions qui provoquent des variations dans le potentiel et des graphiques anormaux, comme aussi des courants intenses résiduels (iodures, sulfates, etc.); 3) on obtient un potentiel basique stable, depuis le commencement de l'opération, ce qui n'arrive souvent pas quand cette électrode est interne parce qu'elle demande une certaine quantité de courant avant de se stabiliser. Le potentiel reste sensiblement stable pendant toute l'opération ce qui permet de la répéter exactement dans les mêmes conditions. Avec l'électrode interne cela n'est pas possible, parce qu'elle a une surface bien plus réduite, à cause de la nécessité de travailler avec de petites quantités de liquide. 4) Ce n'est pas nécessaire de faire des mesures du potentiel de l'électrode de base (soit qu'elle fonctionne comme anode ou cathode) puisque sa valeur est connue une fois pour toutes. Avec l'électrode interne ces mesures sont indispensables, presque dans tous les cas; elles compliquent les manipulations bien des fois et au moins, on contamine la solution à analyser si on l'additionne avec une substance, indicateur, de potentiel de dépôt connu (Tl^+ , par ex.). 5) Le mélange du mercure qui arrive de l'électrode à gouttes avec l'autre, est ainsi évité; cet inconvénient produit, bien des fois, des variations de potentiel de l'électrode de base. 6) Il n'y a pas non plus à attendre des variations de potentiel par l'effet de H_2 que l'on emploie souvent pour chasser O_2 de l'électrolyte; on peut ainsi se passer d'ajouter Cl_2Hg_2 ou SO_4Hg_2 , p. ex., qui stabilise le potentiel de base (ce qui n'est pas toujours sûr). 7) On peut travailler avec des solutions de perchlorates, nitrates, etc., qui ne donnent pas de bons résultats avec l'électrode interne à cause des variations de potentiel qu'elles provoquent parce qu'elles agissent comme dépolarisants. 8) On peut manipuler avec des quantités de liquides plus réduites que celles exigées par l'emploi de l'électrode interne, si l'on veut que celle-ci soit suffisamment impolarisable. On ne pourrait pas, évidemment, faire des mesures avec des quantités de l'ordre de 0,01 ml, ce qui demande un récipient spécial (1) avec une électrode de base interne de surface très petite et ce qui exige en plus des intensités de courant très réduites pour que cette électrode ne soit pas soumise à une polarisation sensible. 9) On peut travailler avec indépendance des températures de la cellule et de l'électrode externe.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) HEYROVSKY J. Polarographie; (BÖTTGER. *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, 2°, 1936).

- (2) HILTNER W. *Chem. Fabr.*, 1933, 6, 111.
- (3) HOHN H. *Chemische Analysen mit dem Polarographen*, 1937.
- (4) MÜLLER R., GARMANN R., DROZ M., PETRAS J. *Ind. and. Engin. Chemistry (Analyst. Ed.)*, 1938, 40, 339.
- (5) SEMBRANO G. *Il Polarographo*; 1933.
- (6) VANOSSI H. *Anales Asoc. Qaimica Argentina*, 1937, 25, 54.

(Facultad de Ciencias Exactas, Fisicas y Naturales, Buenos-Aires.)

N° 84. — Recherches sur le tétr oxyde de niobium ; par M. Pierre SÛE.

(28.1.1939.)

Le tétr oxyde de niobium Nb_2O_4 est préparé en réduisant par l'hydrogène le pent oxyde Nb_2O_5 chauffé à des températures comprises entre 800 et 1200°. Les propriétés de ce sous-oxyde sont examinées et son intense pouvoir réducteur est spécialement étudié sur des sels oxygénés de sodium. Dans ces réactions on obtient le métaniobate de sodium. L'oxydation de Nb_2O_4 en Nb_2O_5 par divers oxydes a été abordée pour préciser les réactions précédentes,

La chimie des composés dans lesquels le niobium est à une valence inférieure à la valence V étant presque complètement ignorée, j'en ai abordé l'étude à partir du tétr oxyde Nb_2O_4 . Un tel problème est intéressant car la stabilité probable de ces sels doit permettre de multiples recherches chimiques et physicochimiques irréalisables avec les composés pentavalents.

Ces recherches commencées il y a plusieurs années au cours d'essai sur la réduction du pent oxyde de niobium m'avaient donné divers résultats que je n'avais pas encore publiés. Mes travaux récents (1) sur les niobates m'ont amené à les compléter sur quelques points particuliers.

Ce mémoire se rapporte donc exclusivement au Nb_2O_4 préparé en réduisant Nb_2O_5 par l'hydrogène. Les conditions de la réduction y sont examinées. Certaines propriétés sont contrôlées et le caractère très fortement réducteur de ce sous-oxyde est spécialement mis en évidence (1 bis).

Historique.

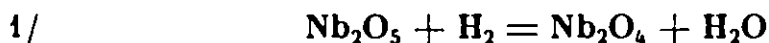
Le tétr oxyde a déjà été préparé par Rose (2), Wohler (3), Delafontaine (4), Ruff et Thomas (5) et Krishnawami et Murthi (6) en réduisant Nb_2O_5 par l'hydrogène. Von Bolton (7) réduit à 1700° au moyen du charbon un mélange intime de Nb_2O_5 et de paraffine. Friederich et Sittig (8) prétendent dépasser Nb_2O_4 et arriver au dioxyde Nb_2O_3 quand la réaction est effectuée à 1250°.

Préparation de Nb₂O₄.

L'hydrogène industriel employé passe sur de la tournure de cuivre et sur de l'amianté platinée chauffée à 600° pour le débarrasser des traces d'oxygène. Un flacon laveur rempli d'une solution de pyrogallate de potassium permet de contrôler sa pureté. L'hydrogène est ensuite séché sur du P₂O₅, puis pénètre dans le tube laboratoire où se trouve la nacelle contenant le Nb₂O₅ à réduire. Des flacons à SO₄H₂ terminent le circuit et servent à régler le débit qui est dans notre expérience de 2 litres à l'heure.

Le pentoxyde anhydre, pulvérisé, et passé au tamis 120 était recalciné pour éliminer l'eau qu'il avait pu absorber pendant le broyage. Étalaé en mince couche dans une large nacelle il était ensuite soumis à la réduction.

Le pentoxyde de niobium devient d'abord jaunâtre, et à 550°, le départ de l'eau forme un léger brouillard :



En continuant de chauffer, le composé devient gris, puis gris bleu, puis gris bleu foncé pour finir au bleu foncé, puis noir.

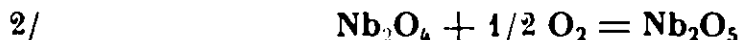
A partir de 800° la réduction est rapide et sa vitesse augmente avec la température. En une heure à 1140° : 1,582 g. de Nb₂O₅ donnent le tétr oxyde noir légèrement bleu dont la formule déterminée par la perte de poids indique le rapport 0/2 Nb = 3,97. Deux expériences faites pendant deux heures à 1250° sur 2,4663 g. et 1,6966 g. de Nb₂O₅ conduisent aux rapports 0/2 Nb = 3,92 et 3,90. Friederich et Sittig (8) prétendent avoir préparé à cette température le trioxyde de couleur gris clair. Nos expériences montrent que si les résultats indiqués par ces auteurs sont exacts la réduction du Nb₂O₄ à 1250° doit être très lente,

En résumé les températures comprises entre 800 et 1000° sont les plus favorables pour obtenir aisément Nb₂O₄.

Propriétés de Nb₂O₄.

1° *Solubilité.* — Nous avons essayé à nouveau divers agents chimiques et leur inactivité a été confirmée. C'est ainsi que l'eau de brome, l'eau oxygénée et le permanganate de potassium en solution concentrée sont sans action à froid et à chaud. La soude et les acides nitriques ordinaires et fumants, fluorhydrique, chlorhydrique et sulfurique concentrés ou dilués, à froid ou à chaud, n'attaquent pas non plus le Nb₂O₄ ;

2° *Action de l'oxygène.* — Chauffé à l'air sur un bloc Maquenne Nb₂O₄ s'oxyde en Nb₂O₅ conformément à la réaction 2/.



Jusqu'à 390° Nb₂O₄ resté inaltéré, puis à 400° l'oxydation se produit avec incandescence et le tétr oxyde brûle comme de l'amadou

et donne Nb_2O_5 . A 410° le Nb_2O_5 est jaune; il devient blanc par refroidissement.

L'oxydation dans l'oxygène a été mise en évidence dès la température de 200° . En 8 jours 203 mg. de Nb_2O_4 ont absorbé 4,2 mg. d'oxygène ce qui correspond à l'oxydation de 32 0/0 de cet oxyde. La pression était passée de 70 à 4 mm.:

3° *Réactions avec les sels oxygénés de sodium.* — Nous venons de voir précédemment que l'insolubilité du tétr oxyde dans les acides et dans les bases excluait toute tentative d'étude directe de ce composé par voie humide. Pour tourner cette difficulté nous avons penser le salilier par chauffage avec du carbonate de sodium. Cette opération conduit à la réaction curieuse de formation du $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$ avec production d'oxyde de carbone, et dans nos différents essais nous n'avons jamais obtenu de sous-niobate mais exclusivement le métaniobate. Cet intense pouvoir réducteur de l'oxyde Nb_2O_4 s'est également manifesté avec les sels oxygénés suivants: NO_3Na , NO_2Na , HONa , SO_3Na_2 , SO_4Na_2 .

Selon les proportions de corps en présence on obtient soit $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$, soit un mélange de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$ et Nb_2O_5 tandis qu'il s'élimine des réactions: du nitrosyle et de l'azote avec le nitrate, du nitrosyle avec le nitrite, de l'hydrogène avec la soude, du soufre avec le sulfite et du soufre et de l'oxygène avec le sulfate.

Le pouvoir oxydant de la soude fondue avait déjà été observé sur différents composés [$\text{Cr}(\text{OH})_2$, hypophosphite, arséniate de sodium, sulfate ferreux]. Par contre avec les autres sels de sodium étudiés ici nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemples comparables; aussi cette intéressante réduction par un oxyde est-elle tout à fait nouvelle. Voici dans leurs détails les diverses expériences effectuées.

La technique opératoire est la même dans tous les cas. Le mélange de Nb_2O_4 et du sel oxygéné de sodium est mis dans une nacelle placée dans un tube en porcelaine, chauffé par un four électrique. Les gaz dégagés sont extraits à l'aide d'une chute à mercure. Les dénivellations d'un manomètre indiquent le début des réactions.

a) CO_3Na_2 . — Deux séries d'expériences ont été effectuées et les résultats obtenus montrent que la réaction est représentée par l'équation suivante:



Avec un mélange de une molécule de Nb_2O_4 et de une molécule de CO_3Na_2 on constate que la réaction commence à se produire vers 450° et devient rapide vers 650° . Le produit obtenu est légèrement coloré en gris par du Nb_2O_4 noir n'ayant pas réagi. D'ailleurs l'analyse des gaz montre la présence de CO_2 provenant de la dissociation d'une partie de CO_3Na_2 ainsi soustraite au mélange. Il en résulte que pour effectuer la réaction le plus complètement possible il faudra chauffer à basse température afin d'éviter cette dissociation du CO_3Na_2 . Deux expériences ont donné les résultats suivants:

Température moyenne de chauffage 750° : Nb_2O_4 , 0,651 g., CO_3Na_2 , 0,276, CO , 87,5 0/0, CO_2 , 12,5 0/0.

Température moyenne 680° : Nb_2O_5 , 0,651 g., CO_3Na , 0,276 g., volume de CO calculé à 20° : 61,6 cm³, gaz total recueilli 60,3 cm³ dont 9,6 0/0 de CO₂ et 90,4 0/0 de CO. $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$, calculé : 0,843 g., trouvé 0,837 g.

En opérant avec un mélange dont les proportions sont de une molécule de Nb_2O_5 pour 4 de CO_3Na , le métaniobate se forme suivant l'équation précédente, puis l'excès de CO_3Na conduit à l'orthoniobate $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Na}_2\text{O}$ (1) qui est obtenu parfaitement blanc. La quatrième molécule de CO_3Na compense la perte en carbonate par dissociation. En chauffant à une température moyenne de 850° nous avons obtenu :

Nb_2O_5 , 0,720 g., CO_3Na , 1,218 g., $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$, calculé : 1,604 g., trouvé : 1,6073 g., CO calculé : 68 cm³ à 17° trouvé : 69 cm³, soit 101,4 0/0. CO₂ calculé : 136 cm³, trouvé : 136,2 cm³, soit 100,8 0/0.

b) NO_3Na . — Nous avons supposé que la réaction s'effectuerait simplement avec libération de NO_2 d'après l'équation :



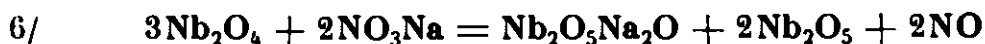
et le mélange initial avait été fait suivant ces proportions (0,495 g. de Nb_2O_5 et 0,336 g. de NO_3Na). Dans ces conditions la réaction est rapide et se termine à 350°. Un condenseur plongé dans l'air liquide retient les gaz liquéfiables ; à la suite est disposé un ballon contenant du IK pour doser NO_2 . Durant toute l'opération la chute entraîne l'azote libéré dont le volume est de 1,5 cm³. Dans le condenseur un très petit anneau bleu indique la formation d'une trace de N_2O_3 . Comme IK ne réagit pas on doit exclure la présence de NO_2 ; les gaz sont extraits, et leur volume est de 28 cm³ à 18°. Sur cette quantité le volume de nitrosyle absorbé par le sulfate ferreux est de 26,5 cm³. Le reste, de 1,5 cm³, est constitué par de l'azote.

Il résulte de ces valeurs expérimentales que la réaction se produit en libérant une forte proportion de nitrosyle, un peu d'azote et pas de peroxyde.

Ces faits m'ont amené à étudier l'action du peroxyde d'azote sur Nb_2O_5 . Nous verrons plus loin que ces corps réagissent facilement vers 200°, selon l'équation :



L'on comprend dès lors que l'action de Nb_2O_5 sur les nitrates ne fournisse pas de NO_2 . La réaction globale étant représenté par l'équation :



La production de l'azote au détriment de NO_2 pourrait s'interpréter ainsi :



si bien qu'en additionnant membre à membre 4/ et 7/ la réaction globale-8/ donnerait suivant cette hypothèse :



Après l'expérience le produit est totalement blanc et pèse 0,7946 g. En tenant compte des équations précédentes et des quantités de gaz dégagées, on calcule que la masse à trouver est de 0,795 g., c'est-à-dire en excellent accord avec la valeur expérimentale 0,7946 g.

En résumé l'action du nitrate sur le tétr oxyde conduit à la formation à basse température d'un mélange de Nb_2O_5 et de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$ et les gaz dégagés sont en majeure partie du NO , le reste étant de l'azote. On sait d'ailleurs que dans les réactions avec des composés azotés il apparaît presque toujours de faibles quantités d'azote dont l'origine n'est généralement pas expliquée.

c) NO_2Na . — Le nitrite de sodium réagit facilement avec Nb_2O_4 pour donner le métaniobate avec dégagement de NO . conformément à l'équation suivante :



Cette réaction commence à se produire à 250° soit avant le point de fusion de NO_2Na , pour se terminer à 350° .

En opérant avec 0,809 g. de mélange dont 0,490 g. de Nb_2O_4 et 0,319 g. de NO_2Na , ce qui représente un léger excès sur les proportions stoechiométriques, nous avons obtenu 0,6915 g. de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$ parfaitement blanc. Cette valeur est en excellent accord avec la quantité calculée qui est de 0,692 g. Le volume de gaz recueilli à 18° est de 91,8 cm^3 , dont 88,6 cm^3 sont du NO , et le reste 3,2 cm^3 probablement de l'azote. De l'équation 9/ on aurait dû obtenir 92,7 cm^3 de gaz.

d) HONa . — L'attaque du pentoxyde par la soude, ou bien celle du sous-oxyde effectuée à l'air, conduit dans les deux cas à la formation du métaniobate avec élimination d'une molécule d'eau.



La soude chauffée dans le vide avec Nb_2O_4 joue facilement le rôle d'oxydant et donne à basse température le métaniobate tandis que de l'hydrogène est libéré. La réaction effectuée avec un excès de soude commence à 290° suivant le schéma ci-dessous et devient rapide vers 310° c'est-à-dire un peu avant le point de fusion de la soude.



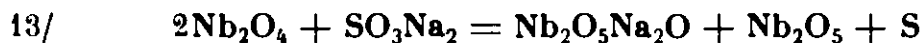
A 350° la réaction est complète et le $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O}$ est blanc. Dans une expérience nous avons obtenu :

Nb_2O_4 , 0,9437 g., HONa 3 g. (soit 10 fois la quantité théorique) H calculé à 17° : 89,3 cm^3 , H trouvé : 87,5 cm^3 , soit 98 0/0 du volume total.

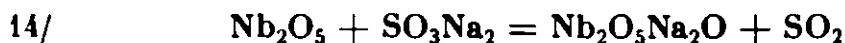
e) SO_3Na_2 . — Avec un mélange équimoléculaire de SO_3Na_2 et de

Nb_2O_4 la réaction commence à 450° pour se terminer vers 600° en donnant un produit complètement blanc. Pendant l'opération du soufre se dépose, et le volume de SO_2 recueilli est très faible : $0,3 \text{ cm}^3$. A partir de $0,4448 \text{ g.}$ de Nb_2O_4 et $0,223 \text{ g.}$ de SO_3Na_2 la substance obtenue pèse après la décomposition $0,6409 \text{ g.}$

D'après ces données cette réaction se traduit par l'équation suivante :



Le calcul du poids de mélange $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{Na}_2\text{O} + \text{Nb}_2\text{O}_5$ donne la valeur $2,6401 \text{ g.}$ en excellent accord avec notre chiffre. La très faible quantité de SO_2 recueillie s'explique par la réaction normale entre le Nb_2O_5 formé et le SO_3Na_2 :



f) SO_4Na_2 . — Etant donné la stabilité de SO_4Na_2 , la formation du métaniobate de sodium à partir de ce sel est bien plus intéressante que dans les exemples précédents. La réaction débute dès 800° , et à 1100° l'opération est terminée. Après l'expérience le produit est blanc, très légèrement grisâtre et son volume est fortement réduit. Avec $1,3224 \text{ g.}$ de mélange (une molécule de Nb_2O_4 pour 4 molécules de SO_4Na_2) le produit pesait après l'opération $1,2031 \text{ g.}$ et le volume de gaz recueilli était de $32,4 \text{ cm}^3$ à 19° dont 23 cm^3 étaient du SO_2 et le reste $9,4 \text{ cm}^3$ de l'oxygène. Nous avons en outre observé à l'extrémité du tube un dépôt jaunâtre de soufre caractérisé qualitativement par la formation de SO_2 .

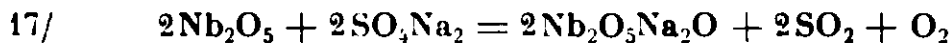
La présence inattendue de soufre et d'oxygène s'interprète à l'aide des réactions suivantes. Tout d'abord Nb_2O_4 réagit normalement et libère SO_2 :



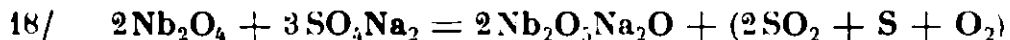
puis SO_2 est réduit en S et Nb_2O_4 est oxydé :



Cette dernière réaction a été effectuée à titre de contrôle et sera examinée plus loin. Enfin le Nb_2O_5 formé donne directement avec SO_4Na_2 :



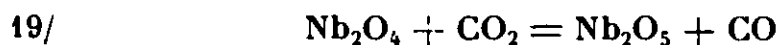
L'équation globale peut se représenter ainsi :



en mettant entre parenthèses les produits volatils, pour indiquer que leurs proportions relatives ne sont pas définies et dépendent des modes opératoires. En partant de cette dernière équation il aurait dû rester dans la nacelle $1,2187 \text{ g.}$ de niobate et nous avons obtenu $1,2031 \text{ g.}$

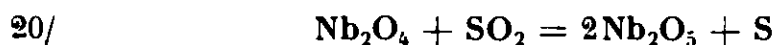
4° *Réactions avec divers composés oxygénés.* — Nous terminerons cet exposé en vérifiant et en précisant les équations précédentes se rapportant à l'action des oxydes CO_2 , SO_2 et N_2O_4 sur Nb_2O_4 .

CO_2 . — Nous avons constaté qualitativement qu'un courant de CO_2 sec, envoyé sur du Nb_2O_4 , l'oxyde vers 900-950° en donnant du Nb_2O_5 et du CO conformément à l'équation suivante :



Cette réaction est d'ailleurs équilibrée et nous donnerons ultérieurement les résultats obtenus.

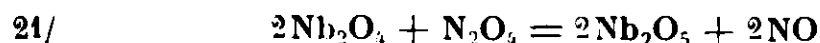
SO_2 . — Le tétr oxyde est très aisément oxydé par SO_2 suivant l'équation :



L'apparition du dépôt jaune de soufre indique le début de la réaction qui est à 320°. A 340° l'oxydation est rapide pour un débit modéré de SO_2 , et elle est terminée à 365°, le mélange dans la nacelle étant blanc.

Le contrôle pondéral de cette équation fait en pesant Nb_2O_4 et Nb_2O_5 est satisfaisant. Les quantités de Nb_2O_4 obtenues sont de 0.5 et 0,95 0/0 inférieures aux valeurs à trouver.

N_2O_4 . — L'examen qualitatif a été effectué en chauffant à 210° Nb_2O_4 avec N_2O_4 dans un tube de verre scellé. A cette température la réaction est rapide et la disparition des vapeurs nitreuses indique la fin de l'oxydation. En refroidissant les gaz par de l'air liquide on n'extraît pas d'azote, mais un anneau bleu de N_2O_3 marque la présence de NO . En conclusion, la réaction s'effectuant sans production d'azote, mais uniquement avec formation de NO se représente ainsi :



BIBLIOGRAPHIE

- (1) Pierre SÛE, Thèse Paris, 1936.
- (1 bis) Pierre SÛE, *C. R.*, 1939, 208, 440.
- (2) ROSE, *Pogg. Ann.*, 1861, 112, 480.
- (3) WÜHLER, *Pogg. Ann.*, 1839, 48, 92.
- (4) DELAFONTAINE, *Arch. Phys. Nat.* (2), 1866, 27, 167.
- (5) RUFF et THOMAS, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 156, 213.
- (6) KRISHNASWAMI et MURTHI, *J. Indian Inst. Sci.*, 1935, 18 A. 69.
- (7) VON BOLTON, *Z. Elektrochemie*, 1907, 13, 145.
- (8) FRIEDERICH et SITIG, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 143, 307; 1925, 145, 132.

(Laboratoire de Chimie Nucléaire du Collège de France, Paris.)

**N° 85. — Recherches sur quelques chlorures de niobium;
par M. Pierre SÛE.**

(25.2.1939.)

L'action du chlore sur un mélange de pentoxyde de niobium et de charbon donne du pentachlorure et de l'oxychlorure de niobium. En entraînant par le chlore les vapeurs de ces deux chlorures sur du charbon chauffé à 700° on obtient uniquement le pentachlorure très pur. Ce perfectionnement opératoire a permis de préparer des quantités importantes de pentachlorure qui ont servi à étudier en outre l'action de l'oxygène et de l'hydrogène.

L'oxygène donne à basse température de l'oxychlorure très pur et à une température plus élevée du pentoxyde de niobium.

L'hydrogène réduit le pentachlorure en donnant le trichlorure. Le trichlorure s'oxyde en oxychlorure.

Le tétroxyde de niobium très facilement oxydable réagit rapidement avec le chlore pour conduire à un mélange de pentoxyde et de pentachlorure de niobium.

L'interprétation des différentes réactions observées au cours de ces recherches termine ce mémoire.

J'ai signalé dans un précédent mémoire (1) l'intérêt que présenterait l'étude des sous-sels de niobium, et j'avais commencé ces recherches par la réduction du pentoxyde Nb_2O_5 par l'hydrogène. Parallèlement, je conduisais dans le même but, des travaux sur les composés chlorés du niobium. La réduction méthodique du pentachlorure de niobium Cl_5Nb , permettrait d'apporter quelque clarté sur les sous-chlorures encore si mal connus, et, leur examen chimique conduirait ainsi à préciser les caractères des valences inférieures du niobium. La confrontation des résultats entre ces deux méthodes d'étude des sous-sels se montrait digne d'intérêt. Ce vaste projet n'a malheureusement pu être qu'effleuré, et je n'ai actuellement que des résultats partiels sur ce point particulier.

Dès le début de ces recherches je me suis attaché à préparer aisément et en grande quantité du Cl_5Nb très pur. Jusqu'alors en chlorant un mélange de Nb_2O_5 et de charbon on obtenait, en effet, simultanément le pentachlorure et l'oxychlorure de niobium, et il était très difficile de les séparer l'un et l'autre. La méthode était fort longue, l'appareil compliqué (2) et onéreux, ne permettait de travailler que sur de petites quantités. J'ai pu en perfectionnant le mode opératoire préparer du Cl_5Nb très pur, en éliminant chimiquement la totalité du Cl_3Nb formé pendant la chloruration.

Ensuite, j'ai montré que l'oxygène agit sur le pentachlorure à basse température en donnant l'oxychlorure très pur. Quoique cette méthode ne soit pas très directe, elle pourrait néanmoins être envisagée pour sa préparation. A une température plus élevée l'oxydation est complète, et l'on obtient le pentoxyde de niobium.

L'hydrogène réduit le pentachlorure à basse température en donnant le trichlorure Cl_3Nb . Ce sous-chlorure s'oxyde facilement pour former l'oxychlorure.

Enfin, l'action du chlore sur le tétr oxyde de niobium a également été examinée et termine ces recherches. Lors de cette chloruration, on obtient un mélange de Nb_2O_5 et Cl_5Nb avec des traces de NbOCl_3 .

Avant d'exposer ces résultats, je résumerai brièvement nos connaissances sur ces divers chlorures.

Historique. — Parmi les différents procédés de préparation du Cl_5Nb , certains chercheurs ont utilisé l'action du chlore sur le mélange de pentoxyde de niobium et de charbon. (Réaction d'Oerstedt). L'opération est très délicate car l'oxychlorure se forme toujours en même temps, quelle que soit la manière d'opérer. La séparation est très longue, et elle nécessite un grand nombre de distillations car les deux chlorures s'entraînent mutuellement. Tous les ennuis rencontrés par les auteurs à ce sujet sont largement développés dans la littérature. Seul Roscoe (3) signale très brièvement que l'oxychlorure entraîné par du chlore sur du charbon porté au rouge donne du pentachlorure de niobium.

Dans une récente détermination du poids atomique du niobium (4-5) à partir du pentachlorure, O. Hönigschmid et Wintersberger utilisent un autre procédé. Ces auteurs chlorent le sulfure de niobium pour éviter la formation de l'oxychlorure. Malgré cette technique, ils insistent longuement sur « les difficultés considérables » qu'ils rencontrèrent. Il est, en effet, très difficile d'éliminer totalement les traces d'oxygène, et le chlore qu'ils utilisèrent quoique très longuement purifié, en contenait encore suffisamment pour agir sur Cl_5Nb et donner NbOCl_3 .

Urazov, Morozov et Shmantsar (6) extrayèrent le niobium et le tantale de leurs minerais en les chlorant en présence de charbon de bois.

Peu de recherches spéciales ont été effectuées sur l'oxychlorure de niobium. Récemment, cependant, Kangro et Jahn (7) indiquèrent une préparation de NbOCl_3 par action directe du chlore sur le pentoxyde chauffé entre 800° et 850° .

Pour terminer nous signalerons que Roscoe (3) prépara le trichlorure Cl_3Nb « en décomposant les vapeurs de Cl_5Nb dans un tube chauffé au rouge ». Depuis ce travail aucune étude n'a été entreprise sur ce composé.

Etude du pentachlorure de niobium : Cl_5Nb

Le pentachlorure est préparé en chlorant le mélange de pentoxyde et de charbon. Les vapeurs de NbCl_5 et de NbOCl_3 produites dans la réaction, sont ensuite entraînées par le courant de chlore sur du charbon chauffé au rouge. Dans ces conditions NbOCl_3 est transformé en Cl_5Nb . L'opération est délicate, et plusieurs précautions doivent être observées pour obtenir le pentachlorure de niobium pur. La technique opératoire est la suivante :

Le charbon employé est obtenu en calcinant du sucre dans un creuset de porcelaine. Il est purifié des sels minéraux qu'il contient par un traitement à l'acide chlorhydrique concentré, puis il est

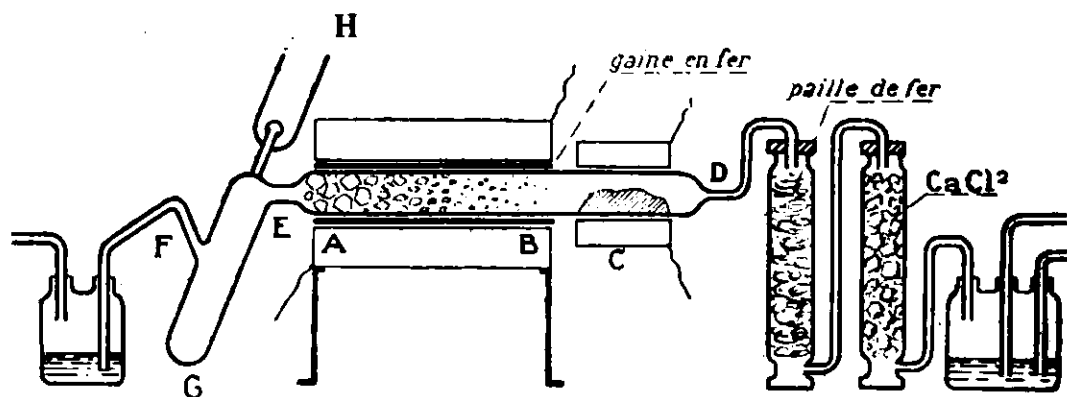
finalement lavé jusqu'à disparition des ions chlore. Séché, pulvérisé, passé au tamis 120, puis calciné à nouveau vers 900° , le charbon est conservé à l'abri de l'humidité.

Le pentoxyde utilisé nous avait déjà servi dans une précédente étude (1), et nous avons donné à cette époque toutes les indications sur sa pureté.

Le pentoxyde et le charbon sont intimement mélangés dans la proportion de une partie pour quatre parties. Le mélange est à nouveau chauffé pour éliminer l'eau qu'il a pu absorber, puis il est introduit dans l'appareil juste avant l'emploi.

Le tube en réaction est en verre épais Pyrex, et il est maintenu dans un manchon de fer. La colonne de charbon AB (environ 40 cm.) est réalisée en introduisant par D de gros morceaux, puis en tassant des grains de plus en plus fins jusqu'en B. Le mélange de Nb_2O_5 et de charbon disposé en C est un peu éloigné du charbon AB. Le tube D est étiré puis soudé à l'appareil purificateur des gaz.

Deux fours électriques permettent de chauffer indépendamment ces deux parties du tube. Des barboteurs à SO_4H_2 et des flacons remplis de chlorure de calcium et de paille de fer, servent à contrôler le débit et à dessécher le chlore et l'azote.



L'extrémité du tube à réaction étiré comme le montre le schéma permet de recueillir en G le Cl_5Nb qui a distillé. Un barboteur à SO_4H_2 termine l'appareil et permet de connaître le débit des gaz à la sortie. Lorsque le montage est achevé, le charbon est à nouveau débarrassé de l'humidité qu'il a fixé malgré toutes les précautions prises. Un lent courant d'azote passe sur le charbon et sur le mélange (Nb_2O_5 et C) chauffé à 500° jusqu'à complète disparition de toute trace de vapeur d'eau. Le four électrique C est alors coupé et la colonne de charbon AB est portée à 750° . Lorsque le mélange $Nb_2O_5 + C$ est refroidi à 150° on interrompt le passage de l'azote et l'on envoie le chlore. Après 1 h. 30 à 2 heures l'appareil est totalement rempli de chlore et les dernières impuretés (traces de fer et de silice dans le charbon) sont en même temps entraînées sous forme de chlorures volatils. Toute la réussite de l'opération dépend de cette précaution, car la moindre trace d'air ou de vapeur d'eau restant dans le charbon conduirait à l'oxychlorure. Les traces d'oxygène qui peuvent être contenues dans le chlore comme nous l'avons vu précédemment sont brûlées dans ces conditions.

Lorsque le mélange est chauffé vers 280-300° le Cl_5Nb commence à se former. La chloruration est effectuée lentement à une température moyenne de 350°. A mesure que Cl_5Nb se dépose près de E, il est chauffé par une petite flamme blanche, et les vapeurs vont se condenser en G. Avec un mélange de 8 g. de Nb_2O_5 et 32 g. de G l'opération dure 2 h. 30 à 3 heures et le Cl_5Nb est absolument exempt d'oxychlorure. Lorsque la chloruration est terminée l'appareil est purgé du chlore par un courant d'azote assez rapide. Après une demi-heure tout le chlore est chassé et le tube G est scellé en E et F. Nous tenons à signaler particulièrement les services que nous a rendu l'ingénieux dispositif de Hönigschmid et Winterberger (4) qui permet de manipuler à l'abri de l'air les corps décomposables par l'humidité. A la partie supérieure du tube G, est soudée une mince boule de verre que l'on casse avec un morceau d'agitateur lorsque le tube H a été soudé sur l'appareil où l'on veut distiller.

Malgré toutes les précautions prises pour la condensation du Cl_5Nb , une faible partie est entraînée par le courant de chlore. Lorsque nous avons fait plusieurs préparations, nous les distillons soit pour rassembler tout le chlorure, soit au contraire pour préparer des échantillons de faible quantité. Toutes ces distillations furent effectuées dans un vide de 15 à 20 mm. de mercure. Souvent de fines particules de charbon sont entraînées par les courants gazeux et sont ainsi éliminées du chlorure. Le charbon utilisé dans une opération ne peut resservir pour un autre traitement, car il retient toujours un peu de chlorure et de chlore. Par cette méthode, nous avons préparé environ 150 grammes de Cl_5Nb pur. Voici les résultats des dosages effectués sur ce produit.

Un tube scellé contenant un poids connu de Cl_5Nb distillé (de l'ordre de 0,4 g.) est ouvert avec précaution dans de l'eau acidulée par de l'acide azotique. L'hydrolyse est rapide et l'acide niobique floccule par chauffage. Après filtration on lave à l'eau tiède contenant un peu de nitrate d'ammonium. Le chlore est dosé pondéralement en ClAg dans les eaux de lavages. La Nb_2O_5 est pesée après calcination.

Voici nos résultats :

Cl_5Nb calc. Nb : 34,45 0/0, Cl : 65,55 0/0. — Trouvé Nb 0/0 : 34,53, 34,42, 34,40 ; Cl 0/0 : 65,68, 65,62, 65,62.

Une partie de Cl_5Nb préparé a servi pour les expériences dont nous donnons plus loin les détails ; d'autres portions furent utilisées dans la détermination de son point de fusion et dans des recherches sur les spectres Raman.

Pour se rendre compte si l'anomalie observée par MM. Moureu, Magat et Wétroff (8) dans la fusion du Cl_5P se reproduisait avec Cl_5Nb , nous avons sur les conseils de M. Moureu fait un premier essai sur la fusion du Cl_5Nb . La quantité de chlorure utilisée étant un peu faible, n'a pas permis d'établir avec assez de précision la courbe fusion-solidification. Ce premier examen permet toutefois de fixer la température de fusion du Cl_5Nb aux environs de 202°.

Une autre expérience a été préparée avec une quantité plus importante pour déterminer cette valeur avec plus de précision.

Des recherches sur le spectre Raman du Cl_5Nb effectuées en collaboration avec M. Moureu et Magat sont actuellement en voie d'achèvement. Nous avons préparé à cet effet des solutions de Cl_5Nb , à enviroe 20 g. 0/0 cm^3 dans ClH concentré, saturé à froid de gaz chlorhydrique. Après quelques instants, la dissolution est complète et la liqueur est incolore. Mise sous vide sulfurique, cette solution jaunit, puis donne un dépôt blanc. Lorsqu'il est fraîchement déposé, ce précipité est immédiatement soluble dans l'eau en une liqueur incolore. Il y a là un curieux phénomène qui mériterait d'être approfondi.

Oxychlorure de niobium NbOCl_3 .

Comme nous l'avons signalé dans l'introduction, le pentachlorure de niobium chauffé en présence d'oxygène s'oxyde en donnant l'oxychlorure NbOCl_3 . A une température plus élevée l'oxychlorure est lui-même transformé en pentoxyde de niobium, et dans ces deux réactions du chlore est libéré.

Deux expériences qualitatives ont été effectuées et ont donné les résultats suivants. Le tube scellé de Cl_5Nb est ouvert avant d'être introduit dans un tube de verre où il sera chauffé. Après avoir fait le vide, le tube est rempli d'oxygène, puis scellé. Lorsque l'expérience est terminée les gaz sont aspirés à la trompe à eau et barbotent à travers une solution d'iodure de potassium qui fixe le chlore libéré. Un second barboteur permet de vérifier si l'absorption du chlore a bien été totale. L'appareil est rincé par plusieurs introductions d'oxygène, jusqu'à ce que tout le chlore soit extrait. Le chlore fixé dans la solution d'iodure est dosé à l'hyposulfite de sodium $n/10$.

Voici le tableau des valeurs numériques obtenues :

Essai	Temps de chauffage en heures	Température en degrés	Volumes de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ $n/10$ en centimètres cubes
I	1,30	260	0,7
	0,30	285	7,0
	2,00	315	14,0
	1,00	305	1,3
	1,30	330	4,5 total 27,5 cm^3
	4,00	530	41,0
	1,15	530	3,6 total 72,2 cm^3
	1,00	270	0,4
II	2,00	285	2,7
	1,30	320	13,75
	7,00	300	13,1
	3,00	300	1,0 total 30,9 cm^3
	3,00	300	6,1
	7,30	500	43,4
	2,00	500	0,1 total 79,5 cm^3

La réaction commence dès la fusion du Cl_5Nb et vers 210° des traces de NbOCl_3 sont déjà visibles. Jusqu'à 330° le tube contient uniquement NbOCl_3 très volumineux et parfaitement volatil. Nous

l'avons contrôlé en faisant les rapports des volumes de $S_2O_3Na_2$:
 $\frac{\text{Volume introduit}}{\text{Volume total}}$ qui représentent également les proportions
 $\frac{\text{Cl libéré}}{\text{Cl total}}$, ils sont de $\frac{27,5}{72,2} = 0,38$ dans I, et de $\frac{30,9}{79,4} = 0,39$ dans II.
 En passant de Cl_5Nb à Cl_3Nb le rapport théorique est :
 $\frac{\text{Cl libéré}}{\text{Cl total}} = \frac{2}{5} = 0,4$. Cette très bonne concordance permet de représenter l'oxydation à basse température par l'équation :



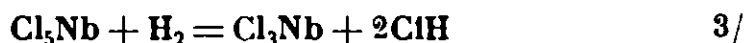
A 500-530° l'oxydation est rapide ; le produit restant diminue beaucoup de volume et n'est plus volatil. Les rapports précédents montrent que la totalité du chlore qui restait fixé est libéré pour donner Nb_2O_5 . A ces températures l'oxydation est donc représentée par l'équation :



Il résulte de ces expériences que l'oxydation se réalise en deux stades. Vers 300°, $NbOCl_3$ seul se forme, et vers 500° l'oxydation est totale et donne Nb_2O_5 . L'on comprend maintenant la nécessité des précautions à prendre pour éliminer toute trace d'air lors de la préparation de pentachlorure très pur.

Trichlorure de niobium Cl_3Nb .

Le trichlorure a été préparé en réduisant Cl_5Nb par l'hydrogène. Le pentachlorure chauffé à 190° est déjà assez volatil pour être entraîné par un lent courant d'hydrogène soigneusement purifié de toute trace d'oxygène. Le mélange des vapeurs de Cl_5Nb et d'hydrogène réagissent au contact des parois d'un tube chauffé entre 400° et 450°, et le Cl_3Nb noir et non déliquescent se dépose le long du tube. En opérant lentement et en chauffant modérément le Cl_5Nb , on peut le transformer complètement en Cl_3Nb . La réduction libère de l'acide chlorhydrique et se représente par l'équation :



Chauffé jusqu'à 520°, température la plus élevée dans notre essai, ce trichlorure n'était pas volatil dans l'hydrogène.

Il brûle à l'air et réagit avec incandescence dans l'oxygène en émettant à 270° des fumées blanches de $NbOCl_3$. La réaction d'oxydation peut se représenter ainsi :



Nous terminerons ces recherches sur les composés du niobium en donnant les résultats obtenus par chloruration du tétr oxyde Nb_2O_4 .

Action du chlore sur le tétr oxyde de niobium.

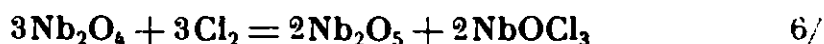
Ayant montré précédemment (1) la grande affinité de l'oxygène pour Nb_2O_4 , on devait également s'attendre à une réaction rapide et facile avec le chlore. L'expérience a confirmé cette vue et montre que le chlore commence à réagir à partir de 200° en donnant directement le pentachlorure mêlé d'un peu d'oxychlorure. Dans nos essais la réaction était complète à 400° et il restait du Nb_2O_5 . Lorsque l'opération est terminée un courant d'azote est envoyé pour balayer le tube, et la nacelle contenant Nb_2O_5 est pesée après avoir été calcinée pour chasser les traces de chlore ou de chlorures absorbés.

Dans deux essais à partir de 0,3809 g. et 0,4818 g. de Nb_2O_4 nous avons obtenu respectivement 0,3009 et 0,3896 g. de Nb_2O_5 . L'aspect physique des produits indique d'autre part que très peu d'oxychlorure s'est formé, aussi le produit obtenu est-il presque exclusivement du Cl_5Nb .

Avant de tirer les conclusions sur ces essais, examinons les différentes réactions possibles. Supposons tout d'abord que la chloruration ne donne que Cl_5Nb et Nb_2O_5 . Le calcul des coefficients d'une telle réaction conduit à l'équation suivante :



Si l'on admet maintenant la formation exclusive de NbOCl_3 et Nb_2O_5 , on aura :



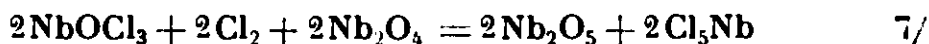
Pour ces deux équations les rapports $\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_4}$ seront respectivement

de $R_5 = \frac{4}{5} = 0,8$ et $R_6 = \frac{2}{3} = 0,66$. A partir des valeurs expérimentales données plus haut, nous calculons pour ce rapport $\frac{\text{Nb}_2\text{O}_5}{\text{Nb}_2\text{O}_4} : \frac{0,3896}{0,3818} = 0,808$ et $\frac{0,3009}{0,3809} = 0,789$ soit, la moyenne de 0,798.

La concordance avec le rapport R_5 de l'équation (5) est très bonne, et l'on doit conclure que la chloruration de Nb_2O_4 ne donne pratiquement que Nb_2O_5 et Cl_5Nb .

Indépendamment de ces résultats, un raisonnement purement chimique m'avait permis d'arriver à la même conclusion.

En supposant qu'il se soit formé NbOCl_3 au cours de la chloruration, on devrait en effet avoir en présence de chlore et de Nb_2O_4 réducteur très puissant, formation de Cl_5Nb d'après l'équation :

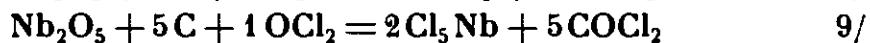


En additionnant les équations 6 et 7 et en simplifiant, on retrouve l'équation 5. Ainsi donc, ces constatations montrent que seule la formation de Cl_5Nb est possible dans ces conditions opératoires, et le contrôle expérimental en a été fait tant par l'examen physique que par la pesée des oxydes.

Pour terminer ce travail nous tenterons d'interpréter la chloru-

ration du Nb_2O_5 en présence de chlore et de charbon en utilisant nos résultats. L'association de réactions exposées dans ce mémoire, et d'autres réactions encore au cours d'étude, semble en effet légitimer l'explication suivante :

Nous avons vu précédemment que la chloruration de Nb_2O_5 conduisait à Cl_5Nb , mais pouvait également donner NbOCl_3 . Les deux équations suivantes traduisent la réaction globale à 350° .

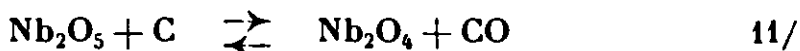


Nous savons qu'à 700° NbOCl_3 est réduit par le charbon en présence de chlorure pour donner Cl_5Nb :

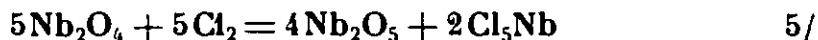


si bien que l'on obtient en définitive uniquement du Cl_5Nb .

Dans des recherches que je publierai prochainement j'ai pu réduire Nb_2O_5 par le charbon et obtenu Nb_2O_4 :



L'étude de cet équilibre montre que la réaction commence à être appréciable à 470° . D'autre part, nous savons maintenant que Nb_2O_4 réagit facilement avec le chlore à 200° pour donner Cl_5Nb selon :



Il semble donc possible de représenter les phénomènes en admettant que la chloruration de Nb_2O_5 se produise par l'intermédiaire de Nb_2O_4 qui est ensuite chloré pour donner Cl_5Nb , et cela, bien que la réaction 11 se fasse à une température plus élevée que les réactions 8 et 9.

En effet, la présence de chlore déplace continuellement l'équilibre, et seule une trace de Nb_2O_4 est nécessaire pour que la chloruration se poursuive ensuite normalement. En additionnant membre à membre 5 et il on retrouve l'équation 9 représentant globalement le phénomène (en ajoutant 5 atomes de chlore pour transformer le CO en COCl_2).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Pierre SÜE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 6. — Pierre SÜE, *Ann. Chim.*, 1937, 7, 493.
- (2) BALKE et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, 30, 1640.
- (3) ROSCOE, *Chem. News*, 1898, 37, 25.
- (4) O. HÖNIGSCHMID et WINTERBERGER, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 219, 161. — O. HÖNIGSCHMID, *Naturwiss.*, 1934, 22, 463.
- (5) 5^e Report du Comité des poids atomiques de l'Union Internationale, *Jof. Chem.*, 1935, 57, 790.
- (6) URAZOV, MOROZOV et SKMANTSAR, *J. Applied. Chem. U.R.S.S.*, 1937, 10, 6.
- (7) KANGRO et JAHN, *Z. anorg. Chem.*, 1933, 210, 325.
- (8) MOUREU, MAGAT et WÉTROFF, *C. R.*, 1936, 203, 257.

(Laboratoire de chimie nucléaire, Collège de France.)

N° 86. — Thermomètres à projection et à lecture directe de sensibilités diverses jusqu'au $1/50^{\circ}$ de degré ;

par MM. TABOURY M. F. et TABOURY F. J.

(1.2.1939.)

A notre connaissance on ne trouve pas en France de thermomètres de précision dont la colonne mercurielle soit susceptible d'être projetée en lumière transmise, de façon à permettre à un auditoire de suivre l'évolution d'un phénomène thermique.

Ceux que fournit l'étranger ne donnent que des résultats médiocres.

Nous avons fait établir (1) des modèles gradués en $1/2$, $1/10$ de degré et un au $1/50$ de type différentiel pouvant être utilisés soit pour la projection soit comme les thermomètres ordinaires par lecture directe à l'œil. Dans ce dernier cas la visibilité est beaucoup améliorée car la colonne se comporte comme celle d'un thermomètre médical.

I. — *Emploi comme thermomètre à projection.*

Principe. — On utilise pour la construction de ces thermomètres des tiges capillaires analogues de forme à celles qui sont employées dans les thermomètres médicaux, mais totalement transparentes.

Leur section s'inscrit dans un triangle isocèle. La lumière suit la direction de la plus grande hauteur dans le sens *du sommet à la base*. L'angle au sommet arrondi forme un dioptré cylindrique dont la ligne focale est sensiblement confondue avec le canal capillaire légèrement aplati parallèlement à la base.

Les rayons lumineux pénétrant par le sommet, on voit sur la projection en lumière parallèle sur le canal une ligne focale brillante qu'occulte la colonne mercurielle, tandis qu'en lumière suffisamment convergente, la colonne mercurielle ne recouvre qu'une fraction de la bande focale.

Une projection de grande dimension sera la meilleure quand on utilisera une lumière de convergence juste suffisante pour éviter ce dernier phénomène.

Montage. — Pour utiliser ces appareils comme thermomètres à projection, il suffira d'éclairer la colonne en lumière un peu convergente et d'obtenir une image droite des chiffres de la graduation. En faisant alors tourner légèrement la tige autour de son axe lentement dans un sens ou dans l'autre, on voit apparaître en blanc la portion du capillaire exempte de mercure.

Les figures (1) et (2) sont les photographies des projections de modèles au $1/2^{\circ}$ et au $1/50^{\circ}$ de degré. Avec ce dernier on peut sans difficulté projeter le degré sur 1 mètre, soit le $1/50^{\circ}$ de degré sur deux centimètres.

(1) PROLABO, constructeur.

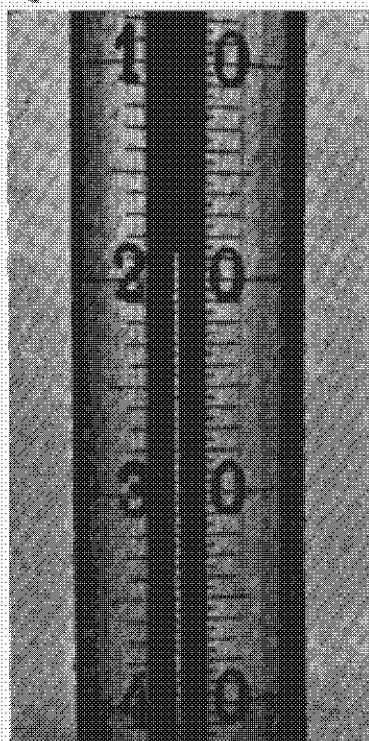


Fig. 1.

Photographie de la projection d'un thermomètre au $1/10^{\circ}$ de degré.

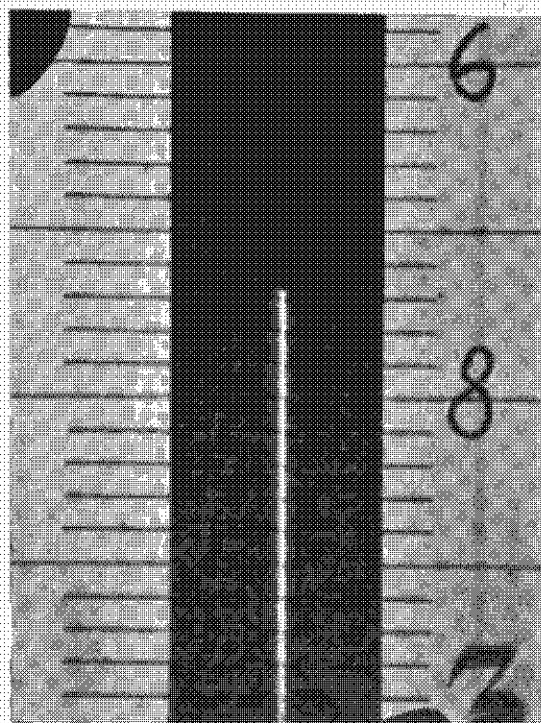


Fig. 2.

photographie de la projection d'un thermomètre au $1/50^{\circ}$ de degré.

II. — *Emploi comme thermomètre à lecture directe.*

Etant construits comme les thermomètres médicaux, on pourra comme avec ces derniers en faire la lecture directement, la lumière passant dans le sens base-sommet, inverse du précédent. Les chiffres de la graduation de projection apparaîtront alors à l'envers. La photo (3) montre le résultat obtenu dans ce cas ainsi que l'avantage de visibilité que possèdent ces tiges sur les modèles de même sensibilité.

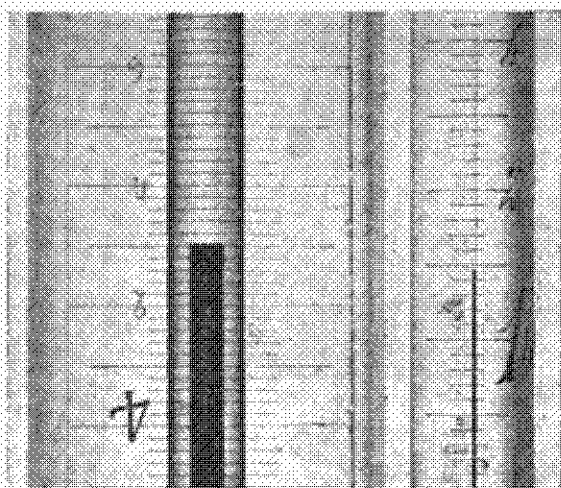


Fig. 3.

Thermomètres au $1/50^{\circ}$ de degré : lecture directe.

On peut avec ces thermomètres, en faisant passer la lumière dans le sens base-sommet obtenir la projection du canal et de la colonne très grossis. Mais alors les teintes sont grises et sans opposition en raison du grossissement ; l'auditoire voit mal. C'est pourquoi nous avons préféré le dispositif que nous proposons.

Tous ces thermomètres possèdent leur réservoir à 15 cm environ du début de l'échelle de façon à faciliter la projection ainsi que les expériences.

Avec le thermomètre au $1/50^{\circ}$ de degré on apprécie facilement le $1/100^{\circ}$ de degré. Son montage différentiel permet son emploi entre -30° et 350° quoique son échelle ne donne d'indications que dans un intervalle de 10° .

A titre d'exemple on peut avec ce modèle effectuer une cryométrie devant des élèves qui lisent *eux-mêmes* les températures de solidification du solvant et de la solution.

L'emploi de ces thermomètres se recommande donc à la fois au laboratoire pour la facilité de la lecture et à l'amphithéâtre pour la possibilité de la projection.

(Faculté des Sciences de Poitiers,
Laboratoire de Chimie minérale.)

**N° 87. — Etudes sur l'effet Raman :
la fréquence caractéristique de la liaison éthylénique ;
par A. KIRRMANN.**

(1.2.1939.)

Pour préciser les règles établies par Bourguel et ses élèves, on passe en revue les valeurs de la fréquence caractéristique dans les dérivés mono- et bisubstitués de l'éthylène. Aux données anciennes on ajoute des déterminations nouvelles sur une dizaine de composés, surtout dérivés du propylène.

Voici les principales conclusions :

1) Les règles d'additivité se vérifient presque toujours à $\pm 5\text{cm}^{-1}$ près dans les composés de forme $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ *trans*.

2) Le décalage des dérivés *cis*, — 15 pour les hydrocarbures, n'est pas toujours constant, et différents problèmes restent à résoudre.

3) Dans les dérivés dissymétriques $\text{CH}^2=\text{CHR}'$, les règles d'additivité sont totalement en défaut.

4) L'éthoxyéthylène présente un doublet inattendu (1611, 1635).

A. Introduction.

Le calcul théorique des fréquences de vibration d'une molécule malgré les beaux résultats obtenus, ne saurait s'appliquer qu'à des composés assez simples. Les chimistes devront donc se contenter, le plus souvent, d'un empirisme assez grossier. Préciser autant que possible les résultats empiriques sera pour le chimiste une tâche utile en soi. Peut-être pourra-t-il en même temps fournir quelques suggestions au physicien.

L'étude systématique de la liaison éthylénique est surtout l'œuvre de Bourguel et de ses élèves (1, 2, 3, 4, 5). Leurs résultats peuvent se résumer à peu près ainsi :

Quand on part d'un carbure éthylénique, et qu'on compare à sa fréquence caractéristique, située aux environs de 1600cm^{-1} , celles d'une famille de corps qui en dérivent par substitution, à un de ses atomes d'hydrogène, de différents atomes ou radicaux, on obtient évidemment un classement de ces radicaux. Ce classement est indépendant du carbure qui sert de référence. Il y a donc là une propriété intrinsèque des radicaux. Mais il existe aussi des influences structurales très nettes. Ainsi l'isométrie géométrique des carbures s'exprime par une exaltation d'environ 15 unités en faveur de la forme *trans*.

J'ai essayé, dans le présent mémoire, d'établir la précision habituelle de ces règles ainsi que l'étendue de leur domaine d'application. En négligeant les homologues à longue chaîne, d'une fréquence caractéristique assez constante, et en laissant de côté les doubles liaisons faisant partie d'un système cyclique (19), j'ai pu

grouper environ 60 éthylènes mono- et bisubstitués déjà connus (*), auxquels j'ai ajouté une dizaine de valeurs nouvelles concernant surtout des dérivés du propylène.

B. Détermination d'un incrément caractéristique des substituants.

Il fallait d'abord chercher si l'effet de chaque substituant, qui est au moins grossièrement constant d'après Bourguel, l'est suffisamment pour être utilement exprimable par un nombre. Pour cela, le tableau I montre l'incrément de fréquence par rapport à 3 carbures de référence, éthylène, propylène et styrolène.

TABLEAU I.

R	$\text{CH}_2=\text{CHR}$ $\nu=1620$	$\text{CH}_3\text{RH}=\text{CHR}$ (trans) $\nu=1647$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHR}$ (trans) $\nu=1629$	Moyenne
CH_3	+ 27 (6)		+ 30 (7)	+ 28
C_2H_5	+ 22 (6)	+ 27 (6)	+ 23 (3)	+ 24
C_6H_5	+ 9 (7)	+ 12 (7)	+ 3 (6)	+ 10 (*)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	+ 21 (6)			+ 21
CH_2Cl	+ 24 (6)	+ 23 (6)		+ 23
CH_2Br	+ 16 (6)	+ 19 (6)	+ 17 (4)	+ 17
$\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$	+ 29 (6)	+ 32 (6)	+ 30 (6)	+ 30
CHO	- 2 (6)	- 5 (6)	- 5 (6)	- 4
COOH	+ 18 (6)	+ 5 (6)	- 1 (6)	+ 2 (*)
COOCH_3	+ 11 (6)	+ 8 (6)	+ 5 (6)	+ 8
CN	- 8 (6)	- 2 (13)		- 5
Cl	- 12 (6)	- 13 (6)		- 12
Br	- 22 (6)	- 20	- 25 (6)	- 22
OCOCH_3	+ 28 (8)			+ 28
OC_2H_5	+ 15 (**)	+ 19		+ 17

(*) La moyenne est basée sur les 2 valeurs concordantes seulement.

(**) On a négligé la raie « anormale » 1611.

Chaque mesure étant supposée exacte à 2 ou 3 cm^{-1} près, on ne peut guère espérer une concordance meilleure qu'à 5 ou 6 unités près. Effectivement, cette concordance est obtenue dans presque tous les cas. Deux exemples sur 36 sont divergents : le stilbène et l'acide acrylique.

La majorité des déplacements observés sont positifs. L'effet négatif se présente, en dehors des cas de conjugaison (CHO et CN), à peu près exclusivement pour les halogènes. Bourguel avait pensé à rattacher le sens de l'effet à la polarité des substituants. La conclusion est douteuse, puisqu'un groupe oxygéné, comme $\text{CH}_3\text{COO}-$, qu'on serait tenté de situer à côté des halogènes, se place, au contraire, avec CH_3 , comme je l'avais déjà montré (8). C'est pourquoi j'ai étudié le groupe éthoxy. Mais l'éthoxyéthylène, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH=CH}_2$, a conduit à une nouvelle surprise : on y trouve 2 raies, 1611 et 1635. Il ne semble pourtant pas qu'on puisse attri-

(*) Les valeurs utilisées sont le plus souvent celles des Tables internationales de Constantes. Dans quelques dérivés benzéniques, il y a d'assez fortes divergences entre les auteurs, en particulier entre Kolrausch et Donzelot. Dans ce cas, les fréquences utilisées sont celles, plus récentes, de Donzelot (7). Toutes les valeurs sont munies de leur référence bibliographique.

buer l'une d'elles à une impureté accidentelle, puisque deux échantillons, préparés par des réactions entièrement différentes, ont donné exactement le même spectre. Il est d'autre part difficile d'imaginer une isomérisation pour une molécule aussi simple.

Bien que le problème de ce doublet ne soit pas éclairci, on peut remarquer ceci : L'éthoxy-1-propylène ne présente qu'une seule raie. Sa fréquence est de 1666. Elle indique donc, par rapport au propylène, un incrément de + 19, parfaitement compatible avec la valeur + 15 que donne l'une des raies de l'éthoxyéthylène. Nous pouvons donc admettre que celle-ci, 1635, représente la fréquence « normale » de ce corps, l'autre restant inexpiquée. Le décalage produit par le groupe éthoxy est alors positif, comme pour le groupe acétoxy, bien que plus faible. Il n'y a donc pas de relation simple entre la polarité d'un substituant et le sens du déplacement qu'il produit.

C. Etude de l'additivité de la variation de fréquence dans les éthylènes bisubstitués.

L'incrément déterminé dans le tableau I n'aura de valeur utilisable que si l'influence des différents radicaux est approximativement additive. D'après Bourguel, cette additivité existe, mais elle est assez imparfaite. Il faut donc essayer d'en délimiter le domaine.

Dans le tableau II, on a comparé les fréquences observées des 3 isomères possibles (les symétriques *cis* et *trans* et le dissymétrique $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) à l'effet calculé dans l'hypothèse de l'additivité. Toutes les valeurs sont ramenées à la fréquence de l'éthylène (1620), servant d'origine. La valeur $\Delta\nu$ calculée est la somme algébrique des incréments résultant du tableau I (dernière colonne).

Ainsi, à l'aide de 14 valeurs de $\Delta\nu$, on a pu calculer 34 fréquences théoriques et les confronter avec 57 mesures expérimentales connues sur les 3×34 isomères possibles.

Le tableau II nous permet les conclusions suivantes :

1° La forme *trans*.

Pour les corps de type symétrique dont on n'a pas étudié séparément les isomères *cis* et *trans*, on observe souvent une seule raie éthylénique. Dans 15 exemples, cette raie satisfait à la règle d'additivité à ± 4 près, 2 fois la divergence atteint 6, jamais davantage. Pour ces corps, en majorité des halogénures, on suppose souvent, bien que sans preuve suffisante, que c'est la forme *trans*. Pour d'autres corps, on observe 2 raies, dont on attribue souvent la plus intense à l'isomère *trans*. Ce sont surtout des dérivés de l'alcool crotylique, ainsi que l'aldéhyde et le nitrile crotonique. L'additivité se trouve toujours vérifiée à ± 4 près pour le composé dit *trans*. Enfin dans les hydrocarbures, dans les crotonates et dans les dérivés de l'alcool cinnamique, où les isomères géométriques ont été étudiés séparément, il y a encore la même concordance pour les dérivés *trans*. Une seule fois la divergence atteint 8 (pour le stilbène). Dans les éthers fumariques, on a signalé 2 raies, dont l'une obéit toujours à notre règle. Seul fait exception

TABLEAU II.

Radicaux		$\Delta \nu$ calculé pour C_2H_5RR'	$\Delta \nu$ trouvé pour		$\frac{R}{R'} C=CH_2$
R	R'		R.CH=CH.R'		
			trans	cis	
CH ₃	CH ₃	56			35
CH ₃	C ₂ H ₅	52	54 (6)	38 (6)	33 (6)
CH ₃	C ₆ H ₅	28	39 (7)	23 (7)	9 (7)
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	48	51 (3)	34 (3)	
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	34	32 (3)	20 (3)	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	20	12 (6)	10 (6)	— 12 (7)
CH ₃	CH ₂ Cl	51	50 (6)		
CH ₃	CH ₂ Br	45	46 (6)	31 (6)	
C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	47	47 (3)		
C ₂ H ₅	CH ₂ Br	41	42 (3)		
C ₆ H ₅	CH ₂ Br	27	26 (4)		
CH ₃	CH ₂ OCOCH ₃	58	59 (6)	45 (6)	
C ₂ H ₅	CH ₂ OCOCH ₃	54	53 (3)		
C ₆ H ₅	CH ₂ OCOCH ₃	40	39 (6)	25 (12)	
CH ₃	CHO	24	20 (6)	5 (6)	
C ₂ H ₅	CHO	20	18 (3)		
C ₆ H ₅	CHO	6	4 (6)		
CH ₃	COOCH ₃	36	35 (6)	24 (6)	
C ₂ H ₅	COOCH ₃	18	14 (6)		
CH ₃	CN	23	25 (13)	8 (13)	
CH ₃	Cl	16	14 (6)		15 (6)
CH ₃	Br	6	7		15
C ₂ H ₅	Br	2	3 (3)		
C ₆ H ₅	Br	— 12	— 16 (6)		
C ₆ H ₅ .CH ₃	Br	— 1			+ 11 (6)
CH ₂ Cl	Cl	11	9		11
CH ₂ Br	Br	— 5	— 2		— 2 (6)
CH ₂ OCOCH ₃	Cl	18	24 (10)		
CH ₂ Cl	OCOCH ₃	51	57 (8)		
Cl	Cl	— 24	— 44 (11)	— 34 (11)	— 9 (11)
Cl	Br	— 34			— 14
Br	Br	— 44	— 42 (6)	— 36 (6)	
COOCH ₃	COOCH ₃	16	{ 15 (6) 30	30 (6)	
CH ₃	OC ₂ H ₅	45	46		34

le dichloréthylène, pour lequel la divergence est de 20. Au total, la concordance entre les valeurs calculées et trouvées est remarquable dans 29 exemples sur 31.

2° La forme *cis*.

La deuxième fréquence, là où il y a un doublet, ou la fréquence de l'isomère considéré comme *cis*, lorsqu'on a étudié les deux formes, subit, par rapport à la fréquence envisagée ci-dessus, une correction de — 15 à ± 4 près, dans 10 exemples sur 14. Le décalage observé est, par contre, très faible pour l'isostilbène, et il se manifeste dans le sens opposé pour les éthylènes dichloré et dibromé ainsi que pour l'acide maléique. Il y a donc là quelques perturbations importantes de la régularité observée.

Il existe une autre difficulté. Le bromo-1-propylène est, d'après Chavannes (14), un mélange en équilibre, où la forme *cis* domine dans le rapport de 5 à 1. Je n'ai pourtant pu observer qu'une seule fréquence. Alors qu'une heure de pose a très largement suffi pour montrer nettement la raie 1627, une pose de 13 heures sur le même cliché n'a permis de déceler aucune raie nouvelle dans cette région. On est donc étonné et par l'absence de cette deuxième raie et par l'observation que la fréquence unique classe le corps parmi les formes *trans*, alors que l'isomère *cis* est indiqué comme

dominant. Le bromostyrolène est également connu comme mélange, et on n'a signalé qu'une raie.

Le problème de l'isomérisie *cis-trans* appelle donc de nouvelles recherches à la lumière de l'effet Raman.

3° La forme dissymétrique.

Dans les dérivés dissymétriques, de formule $\text{CH}_2=\text{CRR}'$, les règles d'additivité se trouvent complètement en défaut (9). Pourtant on peut, même là, faire quelques observations. Les 12 exemples connus forment, en effet, deux groupes. Dans tous les hydrocarbures on constate, par rapport à la valeur calculée, une dépression comprise entre 16 et 30. Au contraire, dans les halogénures, on observe presque toujours une exaltation, de valeur variable, pouvant aller jusqu'à 20.

Il se peut qu'il y ait là réellement un effet de symétrie. On peut aussi songer à une cause d'ordre stérique : les deux radicaux, étant placés très près l'un de l'autre, influent réciproquement sur leurs positions, et ces déformations se répercutent sur la double liaison.

De ces observations, nous pouvons conclure immédiatement que les dérivés trisubstitués, qui participent forcément au type dissymétrique, ne peuvent pas obéir à la règle d'additivité.

Dans les deux éthoxypropylènes, l'isomère dissymétrique subit par rapport au symétrique une dépression de 12. L'effet est donc semblable à celui que nous trouvons dans les carbures. Ainsi le groupe éthoxy ne tolère, là encore, aucune analogie avec les halogènes.

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX.

Isobutylène.

L'isobutylène a été préparé par déshydratation de l'alcool isobutylique sur alumine et condensation vers -40° en tube ouvert. Voici son spectre :

380 f n	431 m n	805 aF
1058 f	1314 F	1655 F

Bromopropylènes.

Ces deux composés ont été obtenus à partir du dibromure de propylène et séparés par distillation de leurs mélanges azéotropiques avec l'alcool (14). Je n'ai pas entrepris la séparation des formes *cis* et *trans* du bromo-1-propylène. Voici les deux spectres :

Bromo-1-propylène.

201 m n	932 f	1627 f
353 aF	1210 aF	2019 aF
384 m	1289 af	3017 af
492 F	1377 f	3084 f
675 TF	1445 m n	

Bromo-2-propylène.

304	m	n	996	m	2970	m	n
354	F		1404	aF	3006	f	n
416	f		1438	f	3046	tf	
548	TF		1635	F	3103	m	
924	af		2920	aF			

Dichloro-2.3-propylène.

Ce corps a été obtenu par action de la potasse en morceau sur la trichlorhydrine. Eb. : 94°. Spectre :

189	aF	637	aF	1267	af
300	aF	687 ± 10	m	1388	m
360	m	780 ± 9	TF	1429	af
387	m	941	f	1631	TF
412	f	1132	af	2065	f
514	F	1213	f	3114	f

Dichloro-1.3-propylène.

J'ai indiqué antérieurement le spectre de ce corps qui avait été préparé à partir de l'acroléine (10). Je l'ai obtenu maintenant à partir de la dichlorhydrine (15). Le spectre nouveau est un peu plus complet et présente, par rapport à l'ancien, un décalage systématique de 2 à 3 unités.

237	af	n	820	f	1440	f	
331	m		922	tf	n	1628	TF
444	af		1072	tf		2963	f
546	f		1158	m		3046	f
674	F	l	1226	aF		3083	tf
762	af	l	1292	f			

Dibromo-1.3-propylène.

Ce corps provient de l'isomérisation du dibromo-3.3-propylène (16).

277	m	737	m	1204	TF
403	F	784	m	1228	af
476	f	885	af	1288	af
583	TF	1059	f	1434	f
679	af	1129	aF	1618	TF

Chloro-1-dibromo-1.2-éthane.

Ce produit a été préparé, en vue de l'obtention du corps suivant, par fixation de brome sur le chlorure de vinyle. Voici ses constantes : Eb₁₂ : 48°; Eh₇₆₀ : 163°; $d^{19} = 2,248$; $n^{19} = 1,554$; Réfr. mol. tr. 31,74; calc. 31,84. Spectre :

185	aF	439	tf	895	tf
206	f	545	af	1049	m
237	F	574	m	1226	aF
279	aF	655	F	1419	af
341	f	695	F	2667	aF
379	f	745	m	3001	af
				3027	tf

Chloro-1-bromo-1-éthylène.

Le trihalogénure précédent a été attaqué par l'acétate de sodium dans l'acide acétique anhydre. La solution étant placée dans un ballon muni d'une colonne, on enlève d'abord l'eau qui reste par distillation, puis on ajoute l'halogénure et on distille très lentement le produit formé. Le distillat, séché sur chlorure de calcium et redistillé, bout à 62°. Il est placé immédiatement, en présence d'un peu d'hydroquinone, dans un ballon de Daure, dans lequel on fait le vide. Après quelques distillations, le produit est parfaitement limpide et le reste à l'obscurité, mais il se trouble vite, par polymérisation, dès qu'on l'expose à l'arc au mercure. On obtient ainsi un cliché fortement voilé, sur lequel 2 raies seulement sont bien visibles.

343 douteuse

531 F

1386 f

1604 F

Ethoxyéthylène.

Ce composé a été préparé par les deux méthodes connues. Le monobromacétal, obtenu d'après Freundler (17), a été attaqué par le sodium au sein de l'oxyde de butyle. La réaction est très régulière et donne d'emblée un corps distillant sur un degré. L'autre méthode consiste à attaquer l'acétal par l'anhydride phosphorique au sein de la quinoléine (18). Le mélange est placé dans un ballon surmonté d'une bonne colonne, et l'on distille très lentement. Les deux produits sont identiques par leurs constantes et leur spectre.

Eb. : 35°,5-36°; $d^{19} = 0,7552$; $n^{19} = 1,3772$; R. M. tr. 21,94; calc. 21,86.

Spectre :

248 af fl	1030 tf fl	2882 f
307 f fl	1320 F	2937 m
498 tf	1452 f fl	2981 af
846 m	1611 m	3044 f
964 tf	1635 af	3120 f

Diéthylacétal de l'acétone.

Ce corps a été préparé au moyen de l'orthoformiate, en vue de l'obtention du composé suivant. Voici ses constantes :

Eb. : 113-114°; $d^{19} = 0,828$; $n^{19} = 1,389$; R. M. tr. 37,70; calc. 37,82.

Spectre :

345 f fl	893 f	1443 F
373 f fl	918 fl	1455 F
550 af	1058 tf	2883 f
585 af	1076 tf	2935 F
762 af	1113 af	2949 m
832 m	1254 af	2979 m
	1276 m	2997 F

Ethoxy-2-propylène.

Ce corps a été préparé par action de l'anhydride phosphorique sur l'acétal de l'acétone (18). Voici ses constantes :

Eb. : 58°; $d^{19} = 0,774$; $n^{19} = 1,388$; R. M. tr. 27,22; calc. 26,46.

Spectre :

379	aF	909	f	1634	F
435	f	1004	af	2880	af
534	m	1122	m	2931	F
792	f fl	1396	aF l	2981	af fl
831	F	1450 ± 11	m	3120	af

Ethoxy-1-propylène.

Ce corps a été préparé par action de l'anhydride phosphorique dans la quinoléine sur l'acétal propionique. Constantes de l'acétal : Eb. : 123-124°; $d^{19} = 0,832$; $n^{19} = 1,3924$; R. M. tr. 37,82; calc. 37,82. Rendement de la réaction : 45 g. d'acétal ont donné 23 g. d'éther, donc 79 0/0. Constantes de l'éther : Eb. : 63°; $d^{19} = 0,778$; $n^{19} = 1,391$; R. M. tr. 26,26; calc. 26,47.

Spectre :

373	tf	1099 ± 20	f	1666	TF
436 ± 16	m	1252	F	2872	m fl
643	aF	1384	f	2929 ± 10	F
883	aF	1408	f	2977	aF
906	m	1448	F	3043	af
931	af				

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BOURGUEL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, **53**, 494.
- (2) GRÉDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 1029.
- (3) GRÉDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 415.
- (4) GRÉDY, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **3**, 1101.
- (5) PIAUX, *Ann. Chim.* (11), 1935, **4**, 147.
- (6) MAGAT, *Tables annuelles de Constantes*, volumes XI et XII.
- (7) DONZLOT, Thèse Paris, 1936.
- (8) KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 915.
- (9) KIRRMANN, *J. de Phys.*, 1938, **9**, 48 S.
- (10) KIRRMANN, *C. R.*, 1934, **199**, 1228.
- (11) CABANNES, *J. Chim. Phys.*, 1938, **35**, 1.
- (12) GRÉDY, *C. R.*, 1936, **202**, 6 et 4.
- (13) HEMPTINNE et WOUTERS, *Centr.*, 1934, **11**, 2181.
- (14) CHAVANNE, *C. R.*, 1914, **158**, 1698.
- (15) BERT et DORIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 1573.
- (16) KIRRMANN et RENN, *C. R.*, 1936, **202**, 1934.
- (17) FREUNDLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, **1**, 73.
- (18) CLAISEN, *Ber.*, 1898, **31**, 1021.
- (19) CHIURDOGLU et GUILLEMONAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1624.

(Faculté des Sciences de Strasbourg,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 88. — Sur un nouveau procédé de la détermination de la constitution des composés solides non isolables : recherches sur les polyiodures de potassium à l'état solide dans les solutions hydro-alcooliques ; par M. AUMÉRAS et A. RICCI.

(3.2.1939.)

La méthode proposée par les auteurs exige, comme celle de Schreinemackers, des analyses portant d'une part sur les eaux-mères et d'autre part sur les restes qui en sont extraits ; mais le procédé choisi pour déduire la composition du solide pur de ces données expérimentales est différent. Il peut être exposé comme suit :

Lorsqu'on connaît la composition globale d'un reste et la composition de l'eau-mère dont ce reste a été extrait, si l'on peut connaître en outre les quantités relatives de solide pur et d'eau-mère que contient ce reste, on dispose de toutes les données nécessaires pour calculer la composition exacte du solide pur. Cette méthode dispense de toute construction graphique et chaque expérience suffit à donner un résultat.

Les recherches concernent des solutions très concentrées à la fois en iode et en iodure. Dans ces solutions les auteurs ont pu obtenir à 15° C, quatre polyiodures de potassium de degrés d'hydratation différents. Deux de ces produits n'avaient pas encore été signalés.

LES POLYIODURES DE POTASSIUM A L'ÉTAT SOLIDE.

Le fait que la présence d'iodure de potassium augmente la solubilité de l'iode dans divers solvants et réciproquement peut aisément s'expliquer en admettant qu'il se forme dans ces conditions des polyiodures solubles. L'étude des solutions mixtes d'iode et d'iodure de potassium aux points de vue de leur température de congélation (1), de leur spectre d'absorption (2), de leur densité (3), etc., vient à l'appui de cette interprétation.

A la suite des travaux de Johnson (4) (1877), de nombreux auteurs ont cherché à obtenir les polyiodures de potassium à l'état solide, soit par voie humide, soit par voie sèche (analyse thermique des mélanges fondus d'iode et d'iodure).

Procédant par analyse thermique, Abegg et Hamburger (5) en 1906, puis Kremann et Schoulz (6) en 1912 avaient cru mettre en évidence un certain nombre de polyiodures de potassium solides, mais leurs résultats, d'ailleurs assez discordants, n'ont pu être retrouvés par Briggs et Geigle (7) (1930). Grace (8) explique ce

(1) LE BLANC et NOYES, *Z. Phys. Chem.*, 1890, 6, 385.

(2) TINKLER, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 996.

(3) BERTHELOT, *C. R.*, 1880, 90, 1514.

(4) JOHNSON *J. Chem. Soc.*, 1877, 31, 249.

(5) ABEGG et HAMBURGER, *Z. anorg. Chem.*, 1906, 50, 403.

(6) KREMANN et SCHOUZ, *Monatsh.*, 1912, 33, 1087.

(7) BRIGGS et GEIGLE, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 2250.

(8) GRACE, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 594.

désaccord en imaginant que les produits utilisés par les premiers auteurs n'étaient pas exempts d'humidité. Il démontre en effet que des traces d'humidité suffisent à modifier de façon très considérable les points de fusion, faussant ainsi les résultats des analyses thermiques.

S'il ne semble pas qu'on puisse obtenir les polyiodures solides par voie vraiment sèche, ils ont, en revanche, été obtenus de façon certaine par voie humide. Ce sont des produits de densité élevée, d'aspect comparable à celui de l'iode, et si facilement altérables qu'on est obligé de déterminer leur composition sans les séparer de l'eau-mère. On utilise à cet effet des méthodes détournées.

La méthode détournée employée par Abegg et Hamburger (5) en 1906, ingénieuse application de la règle des phases, permit à ces deux auteurs d'attribuer les formules KI_7 et KI_9 aux polyiodures préparés par eux dans le benzène. Appliquant la même méthode à des solutions aqueuses, Foote et Chalker (9) en 1908 signalent à leur tour KI_3 et KI_7 .

A la méthode des auteurs que nous venons de citer, Parsons et ses collaborateurs devaient préférer, peu d'années plus tard, la méthode bien connue des restes (10) (autre façon d'employer la règle des phases). Mais les résultats obtenus par eux furent complètement négatifs : ni les travaux de Parsons et Corliss (11) portant sur des solutions hydroalcooliques (1910), ni ceux de Parsons et Whittemore (12) (1911) portant sur les solutions aqueuses ne mirent en évidence aucune autre phase solide que l'iodure ou l'iode purs.

Attribuant l'insuccès de ces auteurs au fait qu'aucune de leurs expériences n'auraient porté sur des solutions de concentrations favorables, Grace (8) en 1931 reprit les recherches en ce qui concerne les solutions aqueuses. Tenant compte du fait que les polyiodures de potassium solides n'avaient été obtenus par Foote et Chalker que dans des solutions *très concentrées à la fois en iode et en iodure*, c'est seulement sur de pareilles solutions qu'il fit porter ses expériences. La méthode des restes l'a conduit aux résultats que résume la figure suivante établie en diagramme triangulaire.

Pour pouvoir représenter les concentrations en eau, qui sont très faibles, l'auteur utilise un triangle très allongé.

Nous avons reproduit l'aspect général de la figure sans prétendre respecter exactement les proportions.

Les arcs BC et CD sont suffisamment petits pour avoir pu passer inaperçus de Parsons et Whittemore, lesquels ne s'étaient pas proposé d'étudier spécialement la région centrale de la courbe.

Ainsi, non seulement Grace confirmait l'existence du tri-iodure et de l'hepta-iodure de potassium solides, en équilibre avec les solutions aqueuses à 25 degrés, mais encore il établissait que ces

(9) FOOTE et CHALKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1908, **39**, 561.

(10) SCHREINEMACKERS, *Z. Phys. Chem.*, 1893, **11**, 81.

(11) PARSONS et CORLISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 1967.

(12) PARSONS et WHITTEMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 1933.

deux produits cristallisent sous forme de *monohydrates*, circonstance dont Foote et Chalker n'avaient pu se rendre compte, la méthode employée par eux ne s'y prêtant pas.

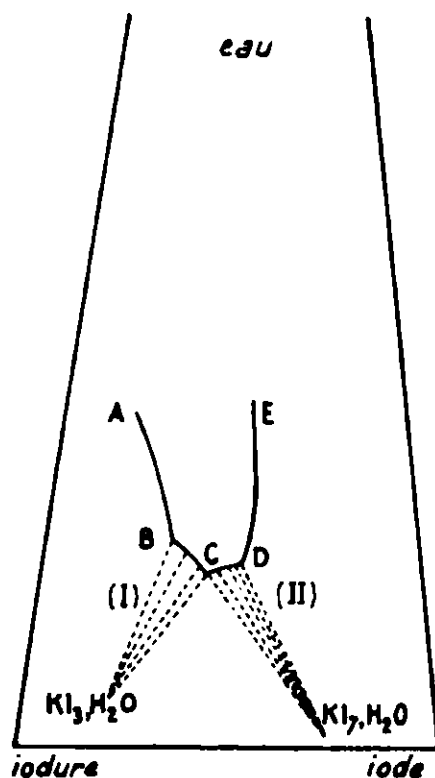


Fig. 1

ABCDE est la courbe de solubilité à 25 degrés.

L'arc AB correspond au dépôt d'iodure

— BC — — — du produit KI_3, H_2O .

— CD — — — — — KI_7, H_2O .

— DE — — — d'iode.

Pour la même raison, Abegg et Hamburger n'avaient pas pu voir si les polyiodures qu'ils préparaient dans le benzène cristallisaient ou non avec un certain nombre de molécules de ce solvant. Limitant son étude à l'hepta iodure, Grace put montrer par la mesure des tensions de vapeur et l'application de la règle des phases que ce produit cristallise en réalité avec deux molécules de benzène : $KI_7 \cdot 2C_6H_6$.

Dans les résultats ainsi obtenus, Grace voit l'explication de l'impossibilité de préparer les polyiodures par voie sèche : les polyiodures de potassium n'auraient d'existence à l'état solide que combinés à un certain nombre de molécules du solvant.

En ce qui concerne les autres polyiodures alcalins, on sait que les polyiodures de césium sont connus à l'état solide, et moins instables que les polyiodures de potassium. Au contraire il n'a jamais été fait mention de polyiodures de sodium.

OBJET DU TRAVAIL. — EXPOSÉ DE LA MÉTHODE.

La méthode employée par Grace au cours des travaux que nous venons de résumer était celle, nous l'avons dit, de Schreinemackers, ou « des restes ».

Rappelons que l'emploi de cette méthode nécessite une série d'expériences portant sur des eaux-mères de compositions différentes. Chaque expérience consiste dans l'analyse de l'eau-mère, d'une part, et du reste qui en a été extrait, d'autre part. Un reste est une certaine quantité de dépôt solide, imprégné d'une quantité indéterminée d'eau-mère. Sur un diagramme (généralement triangulaire) on trace la droite Δ définie par le point représentatif de la composition de l'eau-mère et le point représentatif de la composition du reste. Toutes les droites Δ qui correspondent au dépôt d'un même solide concourent au point représentatif de ce solide, dont la composition peut ainsi être calculée.

On conçoit sans peine que la précision de cette méthode n'est jamais extrême. Dans le cas particulier de l'étude des polyiodures de potassium, son application se présente dans des conditions particulièrement défavorables du fait que les faisceaux de droites (I) et (II) sont, comme on le voit sur la figure 1, extrêmement peu ouverts ; leurs sommets (points figuratifs des deux solides) sont alors extrêmement difficiles à déterminer. Les droites Δ qui constituent chacun des faisceaux font entre elles, en effet, de très petits angles, et l'on sait fort bien que lorsque l'angle de deux droites est trop petit, leur intersection n'est pas définie de façon précise ; une erreur minime sur la direction des droites suffit à déterminer un déplacement considérable de l'intersection.

Ainsi, la construction graphique nécessitée par la méthode des restes se présentait pour Grace d'une façon telle qu'elle amplifiait gravement les erreurs expérimentales de toutes sortes, les erreurs commises au cours des dosages notamment. C'est seulement en utilisant des procédés d'analyse particulièrement précis (nous en donnons une idée plus loin) que cet auteur a pu venir à bout des obstacles rencontrés. Encore, en ce qui concerne le second de ses deux produits (KI_7H_2O), a-t-il estimé prudent d'exprimer quelques réserves.

Nous nous sommes proposés de poursuivre les travaux de Grace sur les polyiodures de potassium à l'état solide, par une méthode dont la mise en œuvre fut plus facile et plus rapide.

Nous ne chercherons évidemment pas à réaliser de façon complète la séparation des dépôts solides de leurs eaux-mères ; pareille entreprise, nous l'avons déjà indiqué, n'est pas praticable. Comme dans la méthode de Schreinemackers, employée par Grace, c'est, d'une part sur les eaux-mères et d'autre part sur les restes qui en sont extraits, que nos analyses devront porter. Mais le procédé choisi pour déduire la composition du solide pur de ces données expérimentales sera différent. Nous avons adopté le procédé extrêmement simple dont l'exposé suit :

Lorsqu'on connaît la composition globale d'un reste et la composition de l'eau-mère dont ce reste a été extrait, si l'on peut connaître

en outre les quantités relatives de solide pur et d'eau-mère que contient ce reste, on dispose de tous les éléments nécessaires pour calculer la composition exacte du solide pur. Si le reste contient x g. de solide pour x' g. d'eau-mère, si a 0/0, a' 0/0, a'' 0/0, sont les proportions du constituant A contenues respectivement dans le solide pur, l'eau-mère et le reste, on a la relation :

$$a'' = \frac{xa + x'a'}{x + x'}$$

d'où, après calculs :

$$(1) \quad a = a'' + \frac{x'}{x} (a'' - a')$$

Telle est donc la formule qui donne la teneur du solide pur en constituant A. On aurait naturellement des formules analogues pour les autres constituants B, C, D. (Dans le cas présent A sera par exemple l'iode, B l'iodure de potassium, C l'eau).

L'emploi de ces formules dispense de toute construction graphique, et chaque expérience suffit à donner un résultat. Au lieu que, dans la méthode de Schreinemackers, il fallait construire des faisceaux de droites concourantes, c'est-à-dire grouper plusieurs expériences, pour avoir un résultat.

Reste à trouver un moyen pratique de déterminer le rapport x'/x de la quantité d'eau-mère à la quantité de solide contenue dans chaque reste. Nous nous sommes arrêtés au procédé que voici :

Dans l'eau-mère, avant l'établissement de l'équilibre et le prélèvement du reste, nous avons pris soin d'introduire quelques gouttes (moins de 1 0/0) d'alcool éthylique (ce sera le constituant D). Deux cas sont alors théoriquement possibles : le polyiodure solide dont on recherche en fin de compte la composition cristallise avec ou sans alcool :

Envisageons le premier cas. Supposons que le tri-iodure de potassium, par exemple, cristallise, dans les conditions où nous nous sommes placés, non seulement avec une molécule d'eau, mais encore avec une molécule d'alcool. Sa formule serait donc $KI_3 \cdot H_2O \cdot C_2H_5O$ et il contiendrait environ 10 0/0 d'alcool. Si l'on admet qu'un reste contient généralement moitié de solide et moitié d'eau-mère, un tel reste aurait alors une teneur en alcool certainement supérieure à 5 0/0.

Envisageons au contraire le second cas. Tout l'alcool que contient le reste provient de l'eau-mère : cela fait une teneur en alcool de l'ordre de 0,5 0/0 seulement.

Il est donc possible de savoir, par des dosages d'alcool portant sur les eaux-mères et les restes, dans lequel des deux cas l'on se trouve. L'expérience a démontré que l'on se trouvait dans le second cas. On peut admettre sans risque d'erreur que, dans les conditions où nous opérons, l'alcool que les restes contiennent provient uniquement de l'eau-mère qui rentre dans leur composition.

Cette conclusion va nous permettre de calculer le rapport x'/x qui figure dans la formule (1) :

Si d 0/0, d' 0/0, d'' 0/0 sont les proportions du constituant D (alcool) contenues respectivement dans le solide pur, l'eau-mère et le reste, on a la relation que voici, analogue à (1) :

$$d = d'' + \frac{x'}{x}(d' - d'')$$

où $d = 0$, puisque le solide pur est sans alcool.

On en tire :

$$\frac{x'}{x} = \frac{d'}{d' - d''}$$

et cette expression, portée dans l'équation (i), donne :

$$(2) \quad a = a'' + (a'' - a') \frac{d''}{d' - d''}$$

qui permet de calculer a en fonction de a' , a'' , d' et d'' .

Nous pouvons ainsi déterminer la teneur en iode, en iodure et en eau du solide pur, en fonction des teneurs en iode, iodure, eau et alcool de l'eau-mère, d'une part, et du reste extrait de cette eau-mère, d'autre part. Les teneurs en alcool sont particulièrement faibles et doivent néanmoins être connues avec une bonne précision. Nous utilisons, à cet effet, la méthode de Nicloux (13).

Précision de la méthode :

Calculons l'erreur absolue maximum qui peut être commise dans la détermination de a . Si l'on applique à l'équation (1) les règles du calcul différentiel, on trouve :

$$\Delta a = \Delta a'' + \Delta \left[\frac{x'}{x} (a'' - a') \right]$$

$$(3) \quad \Delta a = \Delta a'' + \left(\Delta \frac{x'}{x} \right) (a'' - a') + \left(\frac{x'}{x} \right) (\Delta a'' - \Delta a')$$

Dans cette expression, $\Delta a'$, $\Delta a''$, dépendent de la précision du dosage du constituant A considéré ; $\frac{x'}{x}$ dépend de la façon plus ou moins complète dont le reste a été desséché ; $\Delta \frac{x'}{x} = \Delta \frac{d''}{d' - d''}$ dépend de la précision du dosage de l'alcool.

C'est en utilisant la formule (3) que nous avons calculé les erreurs maxima indiquées auprès de nos résultats (voir plus loin tableau).

DOSAGES.

Grace dosait en une seule opération les trois constituants de son système : iode, iodure de potassium et eau.

Placé dans un tube à analyse, chaque échantillon était doucement

(13) NICLOUX, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1931, 13, 857.

chauffé, de façon à faire partir l'iode et l'eau sans altérer l'iodure de potassium (qu'on pesait à la fin de l'opération). L'iode et l'eau, entraînés par un courant d'azote, étaient fixés respectivement par des fils d'argent fortement chauffés et des tubes à potasse. On déterminait les accroissements de poids.

Parsons et Whittemore, au contraire, faisaient dissoudre dans l'alcool leur échantillon préalablement pesé. Sur une portion de la solution obtenue ils dosaient l'iode (par l'hyposulfite), sur l'autre l'iodure de potassium (par pesée après un chauffage modéré qui chassait l'alcool introduit, l'iode et l'eau). Les proportions d'iode et d'iodure étaient ainsi obtenues directement, la proportion d'eau se déterminait par différence.

En ce qui nous concerne, il fallait doser non pins trois, mais quatre constituants : l'iode, l'iodure de potassium, l'eau et l'alcool.

Etendre à ce cas plus général la méthode indiquée par Grace fut notre première idée, mais la perspective d'opérations longues et délicates nous a fait l'abandonner. Nous nous sommes finalement résolus à imiter les procédés décrits par Parsons, afin d'aboutir à une méthode plus pratique et plus rapide.

Le principe de notre méthode est le suivant :

L'échantillon à analyser, préalablement pesé, est dissout dans l'eau moyennant certaines précautions. Dans la solution obtenue, on dose, sur trois portions différentes, l'iode, l'iodure et l'alcool. On obtient la proportion d'eau par différence.

Il résulte comme inconvénient de cette technique, que les nombres de molécules d'eau de cristallisation des solides auxquels nous aboutiront ne seront déterminés que grossièrement. Il nous faudra toujours exprimer des réserves à ce sujet.

A. Pesée et dissolution de l'échantillon à analyser.

Cet échantillon (reste ou eau-mère) pèse de 2 à 4 g. La pesée se fait dans un pèse-filtre pour éviter les pertes d'iode ou d'alcool. Il s'agit de lui ajouter un solvant convenablement choisi jusqu'à obtenir 50 cm³ de solution, par exemple. Le solvant que nous choisissons est l'eau. On ne pouvait évidemment pas songer à choisir l'alcool, comme l'avait fait Parsons, puisque dans l'échantillon il y a déjà de l'alcool qu'on se propose précisément de doser. L'emploi de l'eau présente pourtant l'inconvénient que voici :

Ni les polyiodures solides, ni les eaux-mères très concentrées qui constituent les échantillons à analyser ne contiennent des proportions d'iodure de potassium suffisantes pour que, par addition d'eau pure, l'iode passe (ou simplement demeure) intégralement en solution. Non seulement l'iode des produits solides ne peut pas être intégralement dissout par ce moyen, mais encore une partie de l'iode des eaux-mères précipite.

C'est seulement par l'addition de quantités convenables d'iodure (préalablement pesées) que nous avons pu empêcher cette précipitation. Pratiquement, nous avons procédé comme suit :

Ayant pesé dans une petite coupelle une quantité d'iodure égale

à la moitié environ du poids de l'échantillon, nous faisons dissoudre cet iodure dans une petite quantité d'eau. C'est avec la solution concentrée ainsi obtenue qu'était commencée la dissolution de l'échantillon. On ajoutait ensuite quelques cm^3 d'eau ayant servi à rincer la coupelle, puis autant d'eau qu'il en fallait pour atteindre le volume désiré de 50 cm^3 .

B. Dosage des constituants dans la solution ainsi obtenue.

I. Dosage de l'iode.

On prélève, au moyen d'une pipette, 5 cm^3 de la solution. Sur cette prise on dose l'iode par l'hyposulfite de soude en utilisant l'empois d'amidon comme indicateur.

Les solutions d'hyposulfite N/10 se conservant mal, en raison du gaz carbonique contenu dans l'eau distillée, on procède de la façon suivante, indiquée par les traités d'analyse : Ayant préparé une solution d'hyposulfite à peu près décimale, on l'abandonne pendant une dizaine de jours. Au bout de ce temps, l'action du gaz carbonique étant pratiquement terminée, on détermine le titre exact au moyen d'une solution d'iode.

Nous nous sommes servis d'une solution dont le titre exact était 1,03 N/10.

La précision de ce dosage est d'environ 1 0/0.

II. Dosage de l'iodure.

5 cm^3 de la solution sont placés dans une coupelle de porcelaine, préalablement pesée, et chauffés doucement au bain de sable pour chasser l'iode, l'alcool et l'eau. Comme l'eau part plus vite que l'iode, on en rajoute à plusieurs reprises au cours de l'opération.

Une fois éliminés presque tout l'iode et la plus grande partie de l'eau, on porte la coupelle dans l'étuve entre 110 et 120° pour achever doucement la dessiccation. Celle-ci terminée, il reste à peser la coupelle avec son résidu d'iodure de potassium sec.

Soit p le poids d'iodure contenu dans 5 cm^3 de solution, soit p' le poids d'iodure introduit pendant la dissolution.

Le poids P de ce sel contenu dans l'échantillon analysé était : $P = 10 p - p'$.

Le dosage qui vient d'être décrit suppose :

1° Qu'il ne se perd pas de produit par projections. Pour s'en assurer, on place sur la coupelle, au moment de l'introduire dans l'étuve, un entonnoir de verre renversé dont le rôle sera d'arrêter et faire retomber dans la coupelle les petits grains d'iodure de potassium projetés. On vérifie à la fin de l'opération que le verre de l'entonnoir est resté bien net ;

2° Que l'iodure est débarrassé de toute trace d'humidité. Il est bon, pour s'en assurer, de prolonger le chauffage dans l'étuve un temps assez long, alors même que la dessiccation paraît déjà

obtenue. Faute de cette précaution, il reste facilement quelques mg. d'eau retenus mécaniquement par l'iodure ;

3° Que le chauffage prolongé n'a pas commencé à décomposer l'iodure. A cet égard, une température aussi basse que 120° nous met à l'abri de tout risque. Nous l'avons d'ailleurs vérifié par des pesées.

Exemple d'expérience :

$p = 0,355$ g. (1^{re} détermination) ou $0,354$ g. (2^e détermination)
 $p' = 2,608$ g.

$P = 10 p - p' = 0,942$ g. (1^{re} détermination) ou $0,932$ g. (2^e détermination).

On voit qu'on peut attendre de la méthode une précision de l'ordre de 1 0/0.

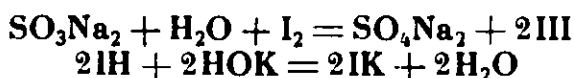
III. Dosage de l'alcool.

La méthode employée est la méthode par oxydation chromique de Nicloux (14). Elle est applicable une fois qu'on a séparé l'alcool de l'iode et de l'iodure qui l'accompagnent.

1° Séparation de l'alcool.

Nous transformons tout l'iode en iodure et nous distillons de façon à faire passer tout l'alcool dans le distillat.

25 cm³ de la solution sont additionnés d'une solution concentrée de sulfite de soude, très exactement jusqu'à décoloration ; on ajoute alors quelques grammes de potasse :



L'iode a été transformé en acide iodhydrique puis en iodure. Comme ce dernier produit n'est pas volatil, nous pouvons facilement séparer l'alcool par distillation.

La distillation se fait dans un ballon ordinaire suivi d'un réfrigérant. Si l'on a pris soin d'employer une solution de sulfite très concentrée, le volume du liquide à distiller ne dépasse pas 40 cm³. On recueille le distillat dans une liole jaugée de 50 cm³.

Lorsqu'il ne reste plus dans le ballon qu'une petite quantité de liquide, on rajoute de l'eau distillée pour pouvoir continuer le chauffage. On répète cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne 50 cm³ de distillat. L'expérience a montré que le distillat obtenu dans ces conditions contient pratiquement tout l'alcool.

Pour réaliser les opérations que nous venons de décrire, il convient de prendre quelques précautions :

a) Ne pas introduire le sulfite en excès, car, dans la distillation, il émettrait des vapeurs sulfureuses qui passeraient avec l'alcool et en fausseraient le dosage. Mieux vaut arrêter l'addition de sulfite quand il reste encore une légère teinte jaune. Cette trace d'iode disparaît ensuite lorsqu'on ajoute la potasse ; il se forme alors une petite quantité d'iodate, qui ne gêne pas.

b) Il est préférable d'employer la potasse sans alcool ; toutefois, nous avons constaté que l'emploi d'une potasse à l'alcool n'entraîne pas d'erreur sensible.

c) Avant chaque addition d'eau distillée, il y a évidemment avantage à laisser réduire le volume du liquide autant qu'on pourra. Toutefois, si l'on poussait le chauffage trop longtemps, on observerait la formation d'un dépôt d'iodure solide sur la paroi du ballon ; et cet iodure solide, que la chaleur décompose, émettrait bientôt des vapeurs d'iode qui s'en iraient souiller le distillat.

Notons cependant que, même lorsque le flacon jaugé a déjà reçu quelques gouttes de distillat nettement colorées en rouge par l'iode, l'expérience n'est pas irrémédiablement perdue. Le cas s'étant présenté, nous avons fait un rapide dosage néphélométrique au nitrate d'argent de l'iode ainsi passé dans le distillat et nous n'en avons trouvé qu'une trace. La correction à faire était très petite.

2° Dosage de l'alcool dans le distillat.

Rappelons que, dans la méthode de Nicloux, l'alcool est oxydé en tube fermé par une quantité déterminée et en léger excès de bichromate de potassium en milieu sulfurique de concentration bien spécifiée et à la température de 85 degrés. Dans ces conditions, au bout d'une heure, l'alcool est transformé quantitativement en acide acétique. L'excès de bichromate est évalué par addition de sulfate ferreux en quantité telle qu'il soit à son tour en léger excès et titrage en retour de ce dernier par le permanganate. De la quantité de bichromate consommée on déduit la quantité d'alcool.

Pratiquement, on utilise un tube fermé par un bouchon de verre rodé où l'on introduit 5 cm³ de solution alcoolique, le bichromate en excès et 2,5 cm³ d'acide sulfurique à 66,6 0/0 (acide étendu de la moitié de son volume d'eau).

On peut utiliser une solution chromique à 4,265 g. par litre. 1 cm³ de cette solution oxyde 1 mg. d'alcool. La solution ferreuse qui correspond, volume à volume, à cette solution chromique contient 17,027 g. par litre de sel de Mohr. Enfin, à cette solution ferreuse, correspond, volume à volume, une solution de permanganate à 1,373 g. par litre. Pour ajouter ces deux dernières solutions, des microburettes graduées en centièmes de cm³ sont nécessaires.

La méthode est applicable aux solutions qui contiennent moins de 1 g. d'alcool par litre. Les distillats que nous avons à traiter contenaient en général 0,1 g. par litre. Nicloux prévoit dans ce cas une précision de l'ordre de 1 0/0.

MODES OPÉRATOIRES.

Indiquons quelques procédés particuliers à notre travail :

Thermostat à eau courante : 15° ± 1°.

Grace et la plupart des auteurs qui ont cherché à obtenir des polyiodures de potassium par voie humide avaient opéré à 25°.

Nous avons pensé que l'obtention de ces produits serait plus facile à température plus basse.

Nous avons choisi la température de 15° qui est approximativement celle de l'eau fournie par la ville ($15^{\circ} \pm 1^{\circ}$ pendant toute la durée de nos expériences). Ce choix nous a permis d'utiliser un thermostat à eau courante extrêmement simple.

Réalisation de l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

Pour obtenir des phases solide et liquide en équilibre, nous n'avons pas employé le procédé qui consiste à réaliser une série de mélanges des constituants, qu'on agite ensuite le temps nécessaire, car ce temps est de plusieurs mois. Nous avons, au contraire, préparé des solutions hydroalcooliques d'iode et d'iodure de potassium, que nous faisons cristalliser par évaporation à la température du thermostat.

Pour activer l'expérience, nous placions d'abord nos solutions dans un dessiccateur à acide sulfurique où nous pouvions faire le vide. Dès l'apparition des premiers cristaux, nous retirons la solution du dessiccateur et nous laissons la cristallisation se continuer par simple évaporation à l'air libre, une agitation mécanique étant assurée. Aussitôt que deux ou trois grammes de cristaux s'étaient formés, nous les prélevons, plus ou moins imprégnés de leur eau-mère, de façon à former un « reste ».

Dans le cas où le solide contenu dans l'un des restes n'aurait pas été un produit pur, mais le mélange de deux produits purs déposés successivement, cela serait traduit par le fait que le résultat obtenu n'aurait pas été en accord avec ceux fournis par les autres expériences, à moins de coïncidences fortuites très peu probables (il n'est guère possible en effet d'obtenir plusieurs fois le même mélange dans les mêmes proportions). De plus, à moins encore de coïncidence très peu probable, la composition d'un mélange ne correspond pas à des exposants entiers. En fait, le cas défavorable que nous venons d'envisager ne s'est pas présenté. Nous avons obtenu plusieurs fois les mêmes compositions et les exposants des formules correspondantes étaient à peu près entiers.

Pratiquement nous sommes partis d'une solution très concentrée en iode et en iodure dans un alcool étendu d'eau. Nous avons porté cette solution, contenue dans un cristalliseur, dans le dessiccateur à acide sulfurique, où nous avons fait le vide, et nous l'y avons laissé jusqu'à l'apparition de quelques cristaux. Le cristalliseur, extrait du dessiccateur, était alors placé à l'air libre où la cristallisation se continuait au sein du liquide agité mécaniquement. Bien que l'évaporation du solvant soit lente, il n'est généralement pas nécessaire d'attendre plus d'une quinzaine de minutes pour pouvoir prélever un reste. Le séjour d'une centaine de grammes de solution au dessiccateur pendant une heure s'accompagne d'une perte de poids qui n'excède pas un gramme; l'évaporation est naturellement beaucoup plus lente à l'air libre.

Cette cristallisation, due au départ simultané de vapeur d'eau et d'alcool (et peut-être aussi d'iode) est vraisemblablement un phé-

nomène très complexe. Nous nous sommes contentés de constater le fait suivant : lorsqu'on laisse évaporer l'eau-mère, la vitesse avec laquelle on voit se former le dépôt cristallin est très loin d'être constante. Dans une centaine de grammes de solution, alors que certains restes ont pu être recueillis au bout d'un quart d'heure, la formation de certains autres est au contraire apparue tellement lente qu'il a été nécessaire de l'accélérer en portant à nouveau, pour un certain temps, la solution à évaporer au dessiccateur.

C'est toujours après un pareil passage au dessiccateur que nous avons observé un changement dans la nature du solide déposé. Cette circonstance est sans doute à rapprocher du fait que le cas défavorable d'un même reste contenant plusieurs solides ne s'est jamais présenté.

Nous avons également constaté que l'évaporation, même à l'air libre, abaissait rapidement la teneur de notre liquide en alcool. Pour empêcher cette teneur de varier au delà de certaines limites, nous avons été conduits à rajouter quelques gouttes d'alcool avant chaque cristallisation.

Séparation des cristaux.

Il ne s'agit pas, on le sait, d'une séparation complète; nous nous proposons simplement de retirer les cristaux de l'eau-mère, dont ils resteront toujours plus ou moins imprégnés.

La majorité des auteurs obtiennent ce résultat par une filtration, mais ce procédé les oblige à des précautions multiples :

D'une part, au cours de la filtration, il faut s'arranger pour que le liquide reste, au moins approximativement, à la température du thermostat.

D'autre part, une aspiration est nécessaire, car l'eau-mère filtre difficilement. Cette aspiration risque de provoquer une évaporation rapide de l'eau-mère, et, par suite, le dépôt de cristaux de compositions diverses dont le reste sera souillé.

Nous nous sommes contentés de séparer les cristaux par décantation, puis, les ayant rassemblés dans le pèse-filtre, d'aspirer au moyen d'une pipette le liquide qui les imprégnait, de façon à les dessécher au maximum. Nous avons obtenu des restes qui contiennent en général moitié de solide et moitié d'eau-mère.

RÉSULTATS.

Suivant l'exemple de Grace, nous avons restreint nos recherches aux solutions *très concentrées* à la fois en iode et en iodure, seules susceptibles selon toute vraisemblance de déposer des polyiodures de potassium. La composition des solutions auxquelles nous avons eu affaire variait autour de : 65 0/0 d'iode, 26 0/0 d'iodure, 8 0/0 d'eau, 1 0/0 d'alcool.

Les variations autour de ces valeurs étaient d'ailleurs très petites, de l'ordre de 1 0/0 en ce qui concerne l'iode, moindre encore

pour les autres constituants, même lorsqu'il s'agissait de solutions capables de déposer des produits solides différents. Cela tient au fait, déjà reconnu par Grace, que les zones de concentrations correspondant au dépôt des divers polyiodures sont peu étendues.

Il ne nous a guère été possible de délimiter ces diverses zones, car notre méthode de dosage n'est pas très précise; mais comme, en revanche, notre méthode d'interprétation des résultats expérimentaux amplifie beaucoup moins les erreurs que ne le faisait celle de Schreinemackers employée par Grace, il nous a été facile de déterminer la composition des polyiodures obtenus avec une précision suffisante pour permettre l'établissement de leurs formules.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats de quinze expériences numérotées (colonne 1) dans l'ordre où elles ont été réellement faites, mais en rapprochant celles qui semblent correspondre au dépôt d'un même solide. On remarquera que nous avons obtenu *quatre produits solides différents*.

Les expériences numérotées de 1 à 8 sont relatives à des restes prélevés successivement dans une première solution, au fur et à mesure de l'évaporation de celle-ci; les expériences numérotées de 9 à 15 ont été réalisées sur une seconde solution.

Dans notre tableau, les compositions des dépôts solides sont exprimées en atomes d'iode (colonne 2) et molécules d'eau (colonne 3) par atome de potassium. En ce qui concerne les nombres de molécules d'eau, nous avons déjà signalé que notre dosage était imparfait à ce point de vue; nous indiquons ces nombres de molécules à titre de simple renseignement.

Les formules des produits obtenus, déduites des valeurs expérimentales moyennes sont écrites dans la colonne 4. Les formules exactes dont elles se rapprochent sont écrites dans la colonne 5.

Enfin, tenant compte des données indiquées précédemment sur la précision des dosages, et utilisant la formule (3), nous avons déterminé l'ordre de grandeur de l'erreur maximum qu'on pou-

N° de l'expérience	Atomes d'iode	Molécules d'eau	Formules trouvées	Formules probables	Erreurs maxima
1	3,03	0,9	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \text{KI}_{2,84} \cdot 1,0 \text{H}_2\text{O}$	$\text{KI}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,09
2	2,95	0,7			
3	2,95	0,8			
9	2,97	1,2			
10	2,93	1,3			
11	2,97	1,2			
15	2,80	1,0			
4	3,98	1,6	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{KI}_{3,99} \cdot 1,84 \text{H}_2\text{O}$	$\text{KI}_4 \cdot (2 \text{H}_2\text{O} ?)$	0,14
5	4,00	2,0			
7	4,65	1,2	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \text{ou} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{KI}_{4,33} \cdot 1,2 \text{H}_2\text{O} \\ \\ \text{K}_2\text{I}_{9,00} \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O} \end{array}$	$\text{K}_2\text{I}_9 (2 \text{ ou } 3 \text{H}_2\text{O} ?)$	0,18 0,36
8	4,40	1,3			
12	4,67	0,7			
13	4,49	1,3			
14	4,46	1,6			
6	7,19	2,4	$\text{KI}_{7,19} \cdot 2,4 \text{H}_2\text{O}$	KI_7 hydraté (*)	

(*) Grace indique pour ce sel une seule molécule d'eau d'hydratation. Notre méthode d'analyse se prêtant mal au dosage de l'eau, il conviendrait sans doute de s'en tenir à son résultat.

vait prévoir sur l'exposant de l'atome « iode » dans le cas de chacun des quatre produits, et nous avons fait figurer cette indication dans la colonne 6 du tableau. On se rendra compte que les erreurs commises réellement (surtout si l'on considère les valeurs moyennes : 2,94 ; 3,99 ; 9,06) sont nettement plus petites que celles qu'on avait prévues théoriquement.

Des quatre polyiodures de potassium solides que nous avons obtenus : $KI_3 \cdot H_2O$; $KI_4 \cdot (2H_2O ?)$; $K_2I_9 \cdot (2 \text{ ou } 3H_2O ?)$; KI_7 , hydraté ; le premier et le dernier avaient déjà été signalés par Grace. Le second et le troisième n'avaient jamais encore, à notre connaissance, été obtenus. Remarquons pourtant que Kremann et Schoulz (6) avaient obtenu des courbes de refroidissement présentant un minimum qui leur paraissait correspondre à une composition intermédiaire entre KI_4 et KI_5 , sans qu'il fut possible de préciser autrement.

En ce qui concerne les produits nouveaux, la possibilité à laquelle nous avons déjà fait allusion, de prendre un mélange de produits pour un produit pur appelle évidemment certaines réserves. Cependant, du fait que les compositions obtenues correspondent à des formules à coefficients à peu près entiers, et que, d'autre part, chaque composition a été obtenue plusieurs fois, l'hypothèse d'une erreur de cette sorte parait assez peu probable.

L'obtention de nouveaux produits s'explique d'ailleurs fort bien par le fait d'avoir opéré non pas à 25°, comme faisait Grace, mais à 15° seulement. Ayant pris le soin de conserver un reste relatif à KI_4 et un autre relatif à K_2I_9 , nous avons pu constater que ces deux restes (qui doivent contenir environ moitié de solide et moitié d'eau-mère) sont complètement liquides à la température ordinaire du laboratoire (22-25 degrés). Il suffit de les reporter dans le thermostat à 15° pour que les cristaux se reforment.

Les résultats encourageants ainsi obtenus en abaissant la température des expériences de 25° à 15° donnent à penser qu'il serait intéressant de l'abaisser encore davantage. On pourrait fort bien, par exemple, opérer à 0° ; cela ne présenterait pas de difficultés particulières, si l'on emploie la technique très simple que nous indiquons pour le prélèvement des cristaux.

S'il est vrai, comme le pense J. Lanza (14), que les cristaux habituellement désignés sous le nom de polyiodures de potassium ne soient en réalité que des sels mixtes d'iode et d'iodure de potassium, il ne serait pas impossible que l'on en obtint par ce moyen une grande variété.

En résumé, nous pouvons conclure :

1° Qu'il est possible d'identifier les polyiodures de potassium solides par une méthode plus pratique que celle de Schreinemackers. Cette méthode repose sur l'introduction de petites quantités d'alcool, aisément dosables dans l'eau-mère comme dans le reste, par le procédé particulièrement sensible de l'oxydation chromique.

2° Que le fait d'opérer à une température plus basse que celle de

(14) J. LANZA, *An. Esp. Fisica chim.*, 1931, 29, 621.

25° habituellement choisie, conduit à l'obtention d'une variété pins grande de produits. A la suite de nos recherches poursuivies à 15°, nous indiquons les deux formules nouvelles :



ETUDE D'UN SYSTÈME QUATERNAIRE.

En réalité, dans ce qui précède, nous venons d'étudier un système quaternaire : iode, iodure de potassium, alcool et eau, en nous limitant au cas où l'alcool est en proportion très faible. La même méthode de dosage et d'expérimentation que nous avons employée permettrait évidemment de poursuivre cette étude en envisageant les cas où la teneur en alcool est plus élevée. Toutefois, la présence de trop grandes quantités d'alcool rendrait illégitime le raisonnement que nous avons fait antérieurement : il ne serait plus possible de se rendre compte *a priori* si le solide déposé cristallise ou non avec un certain nombre de molécules d'alcool. Dans ces conditions, le procédé de calcul dont nous avons fait usage jusqu'ici n'est plus applicable (*).

A défaut de ce procédé, nous nous sommes demandés s'il serait possible d'appliquer la méthode de Schreinemackers et si, dans le cas particulier qui nous occupe, cette méthode serait susceptible de donner la précision nécessaire.

En ce qui concerne le premier point, la généralisation de la méthode de Schreinemackers se fait effectivement sans difficultés : il suffit de substituer au classique diagramme triangulaire un diagramme tétraédrique défini de façon analogue. Les constructions (intersections de droites Δ , précédemment désignées) se font alors dans l'espace, c'est-à-dire pratiquement dans deux plans de projection.

En ce qui concerne le second point, le fait qu'il soit possible d'obtenir des solutions dont la teneur en alcool varie du simple au double (par exemple de 0,5 0/0 à 1 0/0) et qui cependant déposent le même solide, garantit que les droites dont il faudra rechercher l'intersection pourront être suffisamment distinctes. Si l'on se rappelle, en effet, que nous réalisons le dosage de l'alcool avec une

(*) L'étude complète du système quaternaire paraît en effet fort souhaitable : non seulement elle permettrait d'explorer de nouvelles zones de concentration correspondant au dépôt des produits déjà signalés, mais encore elle pourrait conduire à la mise en évidence de produits nouveaux (différant des précédents soit par le rapport de l'iode au potassium, soit par le degré d'hydratation, soit encore par la présence d'alcool dans la molécule, avec ou sans eau).

Sans doute, en 1910, Parsons et Corliss ont annoncé qu'ils n'avaient pu obtenir de polyiodures solides dans les solutions hydroalcooliques (à 40 ou 60 degrés d'alcool). Mais il faut noter qu'ils n'avaient pas fait porter leurs recherches de façon particulière sur les solutions très concentrées, et que, d'autre part, persuadés que les polyiodures sont toujours des corps binaires, ils n'avaient pas considéré l'alcool comme un 4^e constituant distinct de l'eau.

précision relative du centième, on verra qu'il n'est pas déraisonnable de faire en sorte qu'une différence de 0,01 0/0 de la teneur en alcool se traduise, sur le diagramme, par un déplacement de 1 mm. du point représentatif de la solution. Ainsi, les points représentatifs des deux solutions que nous venons d'envisager pourront être distants de 50 mm. du seul fait de la différence de leurs teneurs en alcool (0,5 0/0 et 1 0/0. Les deux droites correspondantes seront donc, de ce seul fait, nettement distinctes et leur intersection pourra se déterminer (même si, d'autre part, les teneurs en iode et en iodure sont très voisines).

En conclusion, il ne paraît pas impossible d'étudier complètement le système quaternaire : iode, iodure de potassium, alcool et eau, en utilisant d'une part nos procédés expérimentaux et d'autre part la méthode de Schreinemackers généralisée. Nous nous sommes d'ailleurs rendu compte que les résultats obtenus au cours de notre étude, dans le cas particulier d'un système contenant de faibles quantités d'alcool, pouvaient être interprétés suivant cette dernière méthode, mais avec une précision plus faible que lorsqu'on emploie le procédé personnel indiqué plus haut.

(Laboratoire de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Lyon).

**N° 89. — Sur les amalgames de nickel ; par
J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER.**

(15.2.1939.)

On montre qu'il suffit, pour permettre la combinaison du mercure et du nickel, d'ajouter au mélange de l'acide chlorhydrique dilué.

On décrit les conditions de préparation et les propriétés de ces amalgames et on fait ressortir le rôle catalytique spécial de l'hydrogène dans la liaison mercure-nickel.

Le nickel, même pulvérisé, ne se combine pas avec le mercure, quel que soit le temps de contact et malgré l'agitation.

La préparation d'amalgames de nickel est néanmoins possible, mais par voie indirecte :

1° R. Böttger (1) et P. Casamajor (2) font réagir l'amalgame de sodium avec une solution concentrée de chlorure niqueleux, J. Belluci et R. Corelli (3) avec une solution de cyanure de nickel et de potassium en atmosphère d'hydrogène ;

J. Schumann (4). A. Damour (5) et H. Moissan (6) remplacent l'amalgame de sodium par l'amalgame de zinc ;

(1) R. BÖTTGER, *J. prakt. Chem.*, 1834, **1**, 307 et 1837, **12**, 350.

(2) P. CASAMAJOR, *Chem. News*, 1876, **34**, 36.

(3) J. BELLUCI et R. CORRELLI, *Atti Acad. Lincei* [5], 1913, **22**, 603.

(4) J. SCHUMANN, *Ann. Physik. Chem.*, 1891, **43**, 111.

(5) A. DAMOUR, *Ann. Mines* [3], 1839, **15**, 47.

(6) H. MOISSAN, *C. R.*, 1879, **88**, 180 ; *Ann. Phys.* [5], 1880, **21**, 199 et *Bull. Soc. Chim.* [2], 1879, **31**, 50 et 149.

2° W. Ramsay (7) effectue l'électrolyse d'une solution de chlorure nickeux avec une cathode de mercure ;

3° Enfin, comme l'a signalé J. Aubry (8), le nickel de Raney s'amalgame directement ainsi que le nickel hydrogéné cathodiquement.

Or, tous ces procédés ont un point commun et curieux : la *présence constante d'hydrogène naissant* (9).

Nous avons donc recherché si l'hydrogène provenant d'une autre source pouvait, également, provoquer la combinaison du mercure et du nickel.

L'expérience nous a montré qu'il suffisait d'attaquer le nickel par un acide fort (chlorhydrique ou sulfurique dilué) en présence de mercure pour conférer au métal la propriété de s'amalgame par agitation ; une petite quantité d'acide suffit.

Quand on effectue cette opération, on voit le nickel disparaître progressivement ; la masse devient homogène et il se forme un amalgame dont la consistance est plus ou moins grande suivant la proportion de nickel. Après disparition du nickel, la solution saline est décantée et l'amalgame, lavé avec soin, est conservé sous l'eau.

Nous avons pu préparer ainsi des amalgames de titres très divers :

Essai	Quantité pesée		Volume d'acide chlorhydrique (1 : 1) (en cm ³)	Teneur 0/0 en nickel de l'amalgame
	Nickel (en g.)	Mercure (en g.)		
1	2	18	10	10
2	4	16	10	20
3	8	12	10	40
4	10	10	10	50
5	15	5	10	70
6	16	4	10	80

L'hydrogène semble jouer, dans l'amalgamation du nickel, le rôle de catalyseur, mais, pour provoquer la réaction, il doit se présenter sous certains états déterminés. C'est ainsi que l'hydrogène naissant dégagé, soit par le nickel de Raney au moment de son amalgamation (10), soit par le calcium, le sodium, ou l'amalgame de sodium, ne provoque pas la réaction.

Les amalgames de nickel sont blanc brillant quand ils viennent d'être préparés ou lorsqu'ils sont conservés sous l'eau, mais ils s'oxydent lentement au contact de l'air : cette attaque est très rapide au contact de l'eau oxygénée dont ils provoquent la décomposition tumultueuse.

Les amalgames sont tous attirables par l'aimant à la façon du fer magnétique.

Les amalgames préparés en milieu fortement acide retiennent de l'hydrogène, qui disparaît sous l'action du vide avec boursoufflement de la masse.

(7) W. RAMSAY, *Chem. Soc.*, 1889, 55, 532.

(8) J. AUBRY, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1937, 4, 1074.

(9) J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER, *C. R.*, 1939, 208, 193.

(10) J. BOUGAULT, E. CATTELAÏN et P. CHABRIER, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, 5, 1706.

Si l'on chauffe dans le vide un amalgame de nickel et si l'on fait retomber sur le résidu le mercure distillé, celui-ci se recombine immédiatement en reformant un amalgame.

Le nickel séparé par distillation n'est pas pyrophorique (différence avec le nickel obtenu par distillation d'amalgames préparés avec du nickel de Raney).

Conclusions. — Il est possible de réaliser l'amalgamation du nickel en présence d'hydrogène naissant.

Le choix de la source d'hydrogène n'est pas indifférent.

Il s'agit d'une action catalytique inséparable d'un milieu réactionnel spécial.

(Faculté de Pharmacie de Paris.
Laboratoire de Chimie analytique.)

N° 90. — Réactions entre solides ; par F. TARADOIRE.

(18.2.1939.)

A l'état solide, des corps placés en contact, peuvent réagir à une température inférieure à 30° et en présence de l'humidité atmosphérique. L'examen de quelques réactions choisies de façon à permettre une observation facile, a montré qu'elles étaient dues uniquement à l'action de la vapeur d'eau.

Sauf dans le cas de corps possédant une tension de sublimation, aucune transformation ne se produit en milieu anhydre, même en prolongeant la durée de contact ; par contre, la réaction a lieu dès que le mélange se trouve exposé à l'action de l'humidité. Dans ces conditions, la diffusion à l'état solide ne paraît pas intervenir.

Des réactions se produisent, dès la température ordinaire, entre corps solides, par mélange, trituration ou compression. On a observé, par exemple, que des sels placés en contact donnaient lieu à des transformations chimiques, dont certaines ont fait l'objet d'un examen approfondi. Les réactions par compression étudiées par Spring, paraissent cependant constituer un groupe particulier, car si grâce à la compression, des combinaisons entre solides se trouvent facilitées ou même provoquées par suite de l'énergie mécanique mise en œuvre, ce procédé constitue un moyen d'action, dont le rôle exact demeure encore assez mal connu. Nous nous bornerons dans cet exposé, à considérer seulement le mélange des matières pulvérulentes ou leur trituration.

Quelques réactions entre solides sont connues depuis longtemps. Böttiger (1) a observé la formation des sulfures d'argent et de plomb, par trituration du nitrate d'argent et de l'acétate de plomb avec de l'outremer. Spring (2) a montré que le seul fait d'agiter un mélange de sulfate de sodium et de carbonate de baryum pulvérisés, donnait du sulfate de baryum et Flavitsky (3) a indiqué l'existence de réactions colorées, utilisables dans l'analyse qualitative et se produisant par broyage de mélanges de sels solides.

En utilisant le procédé d'identification des phases cristallines par leur roentgennogrammes M^{mo} Mathieu, Mathieu et Paie (4) ont observé la formation de combinaisons par broyage au mortier et mentionné le rôle possible des traces d'eau, dans les transformations de mélanges de sels.

Les solides entre lesquels on peut observer des réactions à la température ordinaire, se trouvant relativement éloignés de leur point de fusion, ne doivent pas diffuser ou du moins, le faire avec une extrême lenteur. D'autre part, si cette diffusion avait lieu, elle serait insuffisante pour expliquer la rapidité de quelques-unes de ces réactions. Reprenant l'étude de la double décomposition entre le sulfate de sodium et le carbonate de baryum, Balarew (5) a admis qu'elle était due à l'eau retenue à la surface des cristaux, formant des couches de solutions saturées et provoquant des réactions lors de leur mise en contact. Par chauffage prolongé entre 300° et 430° du mélange : $\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{Ba}$ soigneusement desséché, il n'a observé aucune formation de sulfate de baryum et cet essai a mis en évidence le rôle de l'eau, lorsque la température est encore trop basse pour que la diffusion commence à se manifester. En résumé, d'après Balarew, les réactions entre corps solides à basse température, n'interviendraient pas directement entre les matières en présence mais entre leurs solutions ou entre une solution et un solide, quand un seul constituant du mélange est soluble dans l'eau.

Enfin, l'étude de l'adsorption de la vapeur d'eau par les sels solubles a conduit Uhara et Nakamura (6) à admettre également la formation dans la couche adsorbée d'une sorte de solution, provoquant ensuite la réaction entre les solides amenés en contact.

Poursuivant l'étude de l'influence exercée par la vapeur d'eau adsorbée à la surface des solides, nous avons cherché à vérifier sur des mélanges réagissant par simple contact et à la température ordinaire, la présence de couches superficielles de solutions saturées, formées sous l'action de l'humidité atmosphérique.

Réactions par mélange de solides.

L'examen des réactions colorées indiquées par Flavitsky (3) a montré que la plupart se produisaient non seulement par trituration, mais encore par simple mélange des matières pulvérulentes (7). Par la suite d'autres réactions appartenant à cette dernière catégorie ont été trouvées et groupées dans le tableau I; certaines ne paraissant pas, à notre connaissance, avoir été signalées. On se trouve en présence de doubles décompositions ou de réactions complexes, par suite de l'instabilité des produits formés. Ne disposant pas d'appareil à rayons X, pour pouvoir suivre les transformations des systèmes étudiés, nous avons dû limiter cette étude à des mélanges produisant un ou plusieurs changements de couleur et par suite d'une observation facile.

Parmi les réactions figurant dans le tableau I, certaines sont immédiates ($\text{Cl}_2\text{Hg}_2 + \text{IK}$ ou $\text{BrO}_3\text{K} + \text{Se}$) tandis que d'autres

TABLEAU I.

Solides en présence		Colorations observées	Produits colorés formés
Cl_2Hg_2	IK	verte puis noire	I_2Hg_2
—	$(\text{OH})_2\text{Ba} \cdot 2\text{OH}_2$	noire	OHg_2
—	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$	brune puis noire	SHg
—	CNSK	grise	Hg
Cl_2Hg	IK	rouge	I_2Hg
—	$(\text{OH})_2\text{Ba} \cdot 2\text{OH}_2$	rougeâtre	Cl_2OHg_2
—	Cuivre	grise	Hg
—	Laiton	—	—
—	Maillechort	—	—
NO_3Ag	$\text{PO}_4\text{Na}_3\text{H} \cdot 12\text{OH}_2$	jaune	PO_4Ag_3
—	CrO_4K_2	rouge brun	CrO_4Ag_2
—	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$	noire	SAg_2
—	$\text{AsO}_4\text{K}_2\text{H}$	rouge	AsO_4Ag_3
—	SZn	noire	SAg_2
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$	CIK	jaune	Cl_2Cu
—	BrK	brune	Br_2Cu
—	IK	jaune puis brune	$\text{I}_2\text{Cu} + \text{I}_2$
—	$\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2$	brune	$(\text{CN})_6\text{FeCu}_2$
—	CNSK	noire	$(\text{CNS})_2\text{Cu}$
—	CrO_4K_2	brune	Chromates basiques de cuivre ?
—	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$	—	SCu_2
$(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$	IK	jaune	I_2Pb
BrO_3K	Se	orangée puis rouge	Bromures de sélénium + Br_2
SeO_2	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{OH}_2$	rouge	Se
—	$\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$	—	—
CNSK	$\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{OH}_2$	rouge foncé	$(\text{CNS})_2\text{Fe}$
—	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{OH}_2$	bleue	$\text{Co}(\text{CNS})_4\text{K}_2$

exigent de quelques minutes à quelques heures pour devenir visibles, mais toutes sont nettes et ont lieu à une température inférieure à 30° . De plus, sur un mélange donné on a pu constater que la durée d'exposition minima, à l'air humide, nécessaire pour qu'apparaisse un début de coloration, était d'autant plus courte que l'air contenait plus de vapeur d'eau.

Examen de quelques réactions en milieu sec et humide.

Les essais ont été effectués sur les mélanges suivants :

$\text{Cl}_2\text{Hg}_2 + \text{IK}$	$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{OH}_2 + \text{CIK}$
— + CNSK	— + BrK
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	— + IK
$\text{Cl}_2\text{Hg} + \text{IK}$	— + CNSK
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	— + CrO_4K_2
— + cuivre	— + $(\text{CN})_6\text{FeK}_4$
— + laiton	— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$
— + Maillechort	$(\text{NO}_3)_2\text{Pb} + \text{IK}$
$\text{NO}_3\text{Ag} + \text{CrO}_4\text{K}_2$	$\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$
— + $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	$\text{BrO}_3\text{K} + \text{Se}$
— + SZu	

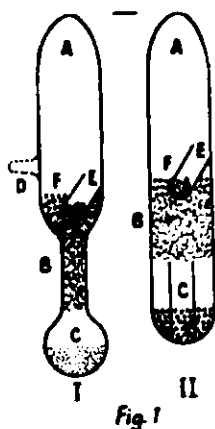
Les corps manipulés à l'air retenant toujours de l'humidité adsorbée, ont été mélangés en milieu sec (air ou vide) et après les avoir préalablement desséchés ; nous avons utilisé des produits purs ou purifiés par recristallisation (NO_3Ag — $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ — BrO_3K).

Les sels : $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{OH}_2$ — $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 \cdot 3\text{OH}_2$ perdant leur eau de cristallisation en milieu sec, ont été déshydratés, en totalité ou en partie pour les rendre stables. Le thiosulfate de sodium a été déshydraté par le procédé indiqué par Picon (8) et le

ferrocyanure de potassium par chauffage à 120° ; le sulfate de cuivre monohydraté et stable, a été obtenu en chauffant à 100° le produit pur cristallisé et en contrôlant sa perte de poids. Le sulfure de zinc cristallisé (wurtzite) a été préparé par chauffage du sulfure pur précipité. Tous les produits mis en œuvre avaient été préalablement pulvérisés et desséchés.

Nous avons adopté le mode opératoire suivant : les corps réagissants, maintenus séparés dans un récipient clos, en présence d'un desséchant et *sans que celui-ci puisse venir en contact avec eux*, ont été mélangés après une durée de séchage suffisante. Le contact a été ensuite prolongé de manière à pouvoir observer si en l'absence de vapeur d'eau une réaction se produirait ; enfin les tubes ont été ouverts et leur contenu soumis à l'action de l'air humide.

Suivant l'état du desséchant employé : poudre fine (P_2O_5) ou granules (PO_3H-Cl_2Ca) des types différents de tubes scellés : I et II, ont été utilisés (fig. 1). Pour empêcher le desséchant placé en C,



de venir en contact avec les matières placées en E et F, nous avons reconnu qu'une colonne formée de trois ou quatre tampons de coton de verre, moyennement tassés en B, suffisait pour arrêter le passage d'une poudre aussi fine que le P_2O_5 , sans gêner le déplacement de la vapeur d'eau vers le desséchant. Tous les produits utilisés ont été introduits dans les tubes en évitant leur mélange prématuré, l'un des corps se trouvait disposé en F directement sur le coton de verre et l'autre dans un petit tube E. Après scellement sous vide ou sous la pression atmosphérique, les tubes ont été maintenus verticalement jusqu'au moment du mélange.

Suivant la nature du desséchant et celle des corps mis en présence, le séchage a duré de sept à quinze jours et après mélange les tubes ont été abandonnés à la température du laboratoire. Entre 8° et 29° et au bout de durées de contact ayant varié de six mois à trois ans, sur vingt et un mélanges examinés trois seulement ont réagi et feront l'objet d'un examen particulier. Les autres n'ont présenté aucune modification visible, même au microscope. En soumettant le contenu des tubes à l'action de l'air, contenant une quantité suffisante de vapeur d'eau, on a pu constater, dans tous les cas, une réaction nette et souvent très rapide des mélanges traités, montrant l'influence de la vapeur d'eau.

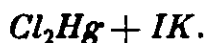
Si une diffusion entre solides a eu lieu et cela paraît peu probable, elle ne s'est pas manifestée et n'a paru jouer aucun rôle, l'eau seule ayant provoqué les transformations observées. Le phénomène paraît être général et s'étendre aux réactions suivantes, intervenant entre solides incolores :



Il est probable que ces doubles décompositions ou combinaisons ne doivent pas se produire en milieu sec et cela pourrait être vérifié à l'aide des rayons X.

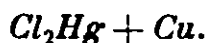
Réactions en milieu anhydre.

Les mélanges suivants ont réagi en l'absence d'eau :



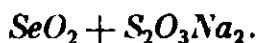
Quelle que soit la durée de séchage, une heure environ après la mise en contact des sels, la masse a pris une teinte rougeâtre qui est devenue rouge vif par la suite ; cette formation d'iodure mercurique résultant de l'action des vapeurs de chlorure mercurique sur l'iodure. En effet, d'après Arctowski (11) le Cl_2Hg est volatil à basse température et Moll (12) a calculé que sa tension de vapeur atteignait : 27×10^{-6} mm. de mercure, à 20° .

L'action de la vapeur sur l'iodure a pu être mise en évidence directement, en opérant dans le vide sec et sur les sels maintenus séparés. L'iodure se trouvant disposé en F sur le coton de verre et le chlorure dans le tube E, entre 8° et 11° et en moins de vingt-quatre heures, la surface de l'iodure s'est colorée uniformément, en jaune puis en rouge vif, par formation d'iodure mercurique.



La sublimation du chlorure mercurique sous la pression atmosphérique a été observée aussi avec le cuivre. Après deux jours de séchage, dans un tube du type I, le sel se trouvant placé en E et la lame de cuivre reposant sur le coton de verre, il s'est produit un début d'attaque du métal. La partie de la lame située à proximité de l'ouverture du tube E a présenté une teinte brune, irisée, due à une corrosion produite par les vapeurs du sel, dans la région où elles ont pu agir le plus facilement sur le métal. En amenant ensuite le chlorure en contact avec le cuivre, en moins d'une heure à 11° ce dernier est devenu noir, puis s'est recouvert d'un enduit verdâtre, du fait de son attaque en l'absence d'eau. Après six mois de contact la lame corrodée était fortement amalgamée, comme on a pu le vérifier par chauffage en tube fermé, après élimination de la couche superficielle.

En somme, comme l'iodure de potassium, le cuivre en milieu sec, est attaqué par la vapeur de chlorure mercurique et peut par suite servir à sa détection. Nous avons vu que dans les mêmes conditions le laiton et le maillechort résistent à son action. Ces combinaisons n'interviennent pas directement entre solides, mais entre un solide et une vapeur ; on conçoit que dans ces conditions elles puissent se produire à basse température avec une vitesse suffisante pour être observables. La sublimation assure seule la réaction entre les corps en présence, leur mise en contact n'ayant d'autre effet que de faciliter l'action de la vapeur.



Un mois environ après le mélange, les essais ont pris une légère coloration rouge, due à une mise en liberté de sélénium. Bien que l'anhydride sélénieux possède à 25° une tension de sublimation sensible, cette formation de sélénium n'est pas due à l'action de la vapeur d'anhydride sur le thiosulfate. En effet, en chauffant dans le vide sec à 56°, du thiosulfate déshydraté et de l'anhydride sélénieux maintenus séparés, on a observé la coloration rouge de ce dernier, tandis que le thiosulfate demeurait incolore. Cette mise en liberté de sélénium paraît due à la réduction du SeO_2 par les produits résultant de la décomposition lente du thiosulfate (13).

Action des bases sur les sels ammoniacaux.

Le dégagement d'ammoniac par mélange ou trituration des sels d'ammonium avec des bases ou des oxydes, constitue un exemple classique de réaction entre solides, à basse température.

Pour déterminer le rôle de l'eau, nous avons comme dans les mélanges précédemment étudiés, préparé en milieu sec des mélanges de corps desséchés, sur lesquels nous avons ensuite fait agir l'air saturé de vapeur d'eau ; dans ces conditions nous avons pu constater que cette vapeur était indispensable pour provoquer la mise en liberté de l'ammoniac. Les essais ont été effectués sur les mélanges : $\text{OCa} + \text{ClNH}_4$ et $\text{OPb} + \text{ClNH}_4$, en utilisant des produits purs.

La chaux avait été calcinée au-dessus de 1000° puis pulvérisée et conservée en vase clos ; le chlorure d'ammonium avait été desséché après pulvérisation et l'oxyde de plomb finement pulvérisé. Dans des tubes fermés par un bouchon rodé et portant des robinets à chaque extrémité, nous avons placé des nacelles contenant les corps à examiner et dans le cas du OPb le tube portait latéralement une ampoule contenant de la potasse caustique solide. En maintenant en vase clos, les matières séparées, dans l'air ou le vide, la chaux ou la potasse ont absorbé les traces d'humidité restant dans l'appareil ou à la surface du chlorure. Après une durée de séchage suffisante, par mélange des substances la pression à l'intérieur des tubes n'a jamais varié. En faisant ensuite traverser l'appareil par un courant d'air sec, ce dernier n'a entraîné que des traces d'ammoniac décelables par le Nessler ; ces traces étant attribuables à une dessiccation imparfaite de l'air, malgré son passage

sur l'anhydride phosphorique. Par contre, en remplaçant l'air sec par un courant d'air humide saturé, il y a eu libération immédiate d'ammoniac, que l'on a recueilli et dosé. En faisant passer à 25°, un litre d'air sec ou humide sur 4,21 g. d'un mélange à 33 0/0 de chaux ou sur 6,59 g. d'un mélange à 69,5 0/0 d'oxyde de plomb, nous avons obtenu les quantités suivantes, ramenées aux conditions normales :

Air	Ammoniac formé	
	$\text{OCa} + \text{ClNH}_4$	$\text{OPb} + \text{ClNH}_4$
Sec	traces	traces
Humide saturé	3,7 cm ₃	7,2 cm ₃

Ces essais étaient en cours lorsque Uhara et Nakamura (6) ont signalé le dégagement d'ammoniac par action de l'air humide sur le mélange : $\text{OCa} + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et les résultats obtenus par ces auteurs se trouvent ainsi confirmés. Par suite, l'action de l'eau paraît être commune à tous les mélanges de bases ou d'oxydes avec les sels ammoniacaux solubles.

Conclusions.

A la température ordinaire, de nombreuses réactions se produisent entre solides appartenant aux catégories les plus diverses : métalloïdes, métaux, sels, etc., lorsque ceux-ci se trouvent placés en contact et à l'air humide. Il suffit pour cela que les corps en présence soient capables de réagir en solution aqueuse.

Le rôle de l'eau a été mis en évidence et confirme les résultats obtenus par Balarew entre 300° et 400° (5) et par Uhara et Nakamura à basse température (6).

En l'absence de matière sublimable, aucune transformation n'intervient, même en prolongeant la durée du contact, à condition de placer les matières en atmosphère privée d'humidité ; mais dès la mise en présence de la vapeur d'eau la réaction a lieu, parfois très rapidement.

Pour les quelques mélanges étudiés, la diffusion entre solides n'a paru jouer aucun rôle, les corps mis en œuvre se trouvant trop éloignés de leur point de fusion.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BÖTTINGER, *Ann. der Chemie*, t. 182, p. 315.
- (2) W. SPRINO, *Bull. Soc. Chim.*, 1886, 46, 299.
- (3) M. FLAVITSKY, *J. Soc. Physico-Chim. Russe.* [3], 1909, 41, 205.
- (4) M^{re} MATHIEU, M. MATHIEU et PAIG, *C. R.*, 1931, 192, 416.
- (5) D. BALAREW, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 134, 117.
- (6) I. UHARA et M. NAKAMURA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1937, 12, 227.
- (7) F. TARADOIRE, *Rev. Chim., Indust.*, 1938, p. 130 et 169.
- (8) PICON, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 1097.
- (9) KARSTEN, *Philosophie der Chemie*, Berlin, 1843.
- (10) WALTON, *Phil. Mag.*, [5], 1881, 12, 290.
- (11) ARCTOWSKI, *Z. anorg. Chem.*, 1894, 7, 167.
- (12) F. MOLL, *Z. angew. Chem.*, 1914, 27, 559.
- (13) V. K. LA MER et H. M. TOMLINSON, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edit.*, 1937, 9, 588.

N° 91. — Recherches sur les complexes de Werner. — Cobaltamines contenant des acides aminés optiquement actifs; par Jean-Paul MATHIEU.

(18.2.1939.)

Méthode générale de préparation des composés. — Etude de leurs propriétés optiques. — Relations entre la configuration et l'activité optique. — Origine de l'effet Cotton.

L'introduction d'un groupe coordiné doué du pouvoir rotatoire dans un édifice complexe que l'on peut résoudre à son tour en antipodes optiques, donne souvent naissance à de nombreux isomères. On en trouvera des exemples en (1) et en (2). Dans ce mémoire, je me suis proposé de préparer et d'étudier des complexes du type $X_2 [Co en_2 A]$; *en* désigne une molécule d'éthylènediamine; *A* une molécule d'un acide α aminé optiquement actif, qui occupe deux places de coordination contiguës et s'attache à l'atome central à la fois par une valence principale et par une valence secondaire.

La dissymétrie non superposable de l'ion complexe provient, dans les composés de ce genre, de la disposition dans l'espace des deux groupes *en* autour de l'atome central, *quelle que soit la symétrie propre du groupe A dicoordiné*. Dans les cas étudiés ici, la molécule d'acide aminé *A* ne possède aucun élément de symétrie; elle a, par exemple, la configuration *l* (*). On ne connaîtra cependant qu'une seule forme de complexe, avant dédoublement; cette forme aura d'ailleurs une activité optique, qu'elle devra au groupe *A*. Mais le dédoublement donnera naissance, non à deux isomères optiques, mais à deux diastéréoisomères :



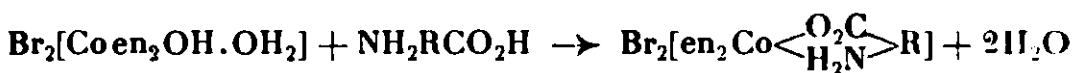
Je me suis surtout attaché ici à l'étude des relations entre les propriétés optiques et la structure d'un certain nombre de complexes de ce type.

Préparation des composés.

Meisenheimer (3) a préparé deux complexes du type précédent (*A* étant une molécule de glycine ou de sarcosine) en faisant agir l'acide aminé, en solution alcaline, sur le composé $Cl [Co en_2 Cl_2]$ *trans*. Meisenheimer n'a pu appliquer la méthode aux acides aromatiques; elle ne m'a pas donné de résultats dans le cas d'acides de la série grasse contenant plus de trois atomes de carbone, et j'ai été conduit à lui substituer la méthode suivante : action de l'acide aminé à chaud, en solution neutre ou faiblement acide, sur

(*) Nous distinguerons les énantiomorphes, soit par leur configuration (signes *d* et *l*), soit par le signe de leur pouvoir rotatoire (signes $+$ et $-$).

un léger excès du composé $\text{Br}_2[\text{Co en}_2 \text{ OH.OH}_2]$ *cis*. La réaction, théoriquement très simple, s'écrit :



En pratique, le rendement atteint 40 0/0 à 70 0/0, selon le composé, et le produit formé se sépare aisément du sel hydroxoquo inattaqué. La méthode paraît générale dans le cas des acides α -aminés que j'ai seuls étudiés.

La dissolution acide est un artifice qui permet d'augmenter considérablement la solubilité des acides aminés peu solubles dans l'eau, comme la leucine. Voici, à titre d'exemple, le détail de la préparation dans ce cas : on dissout à l'ébullition 3,5 g. de leucine dans 40 cm³ d'acide bromhydrique 0,2 N et on verse la solution sur 10 g. de bromure hydroxoquo. On fait bouillir à feu nu, en agitant constamment, jusqu'à ce que le volume soit réduit à 10 cm³. On refroidit, filtre, et on ajoute à la solution tiède 50 cm³ d'alcool absolu. Après 48 heures à la glacière, il s'est déposé des cristaux rouge clair, que l'on essore : poids . 8,5 g. Ce sel est redissous dans aussi peu que possible d'eau bouillante, et la solution est filtrée rapidement. Par refroidissement, le sel anhydre $\text{Br}_2[\text{Co en}_2 (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})]$ cristallise en aiguilles microscopiques groupées en rosettes.

Pour dédoubler les sels, j'ai mis à profit la différence de solubilité que présentent les *d*-bromocamphresulfonates ou les *d*-tartrates des deux formes (*a*). Plus le poids moléculaire de l'acide aminé est grand, plus la solubilité des *d* b. c. s. de son dérivé est faible. (J'appelle b. c. s. l'acide bromo-camphre-sulfonique.)

Les *d*. b. c. s. ou les *d*-tartrates provenant de diverses fractions cristallisées, sont traitées par INa, comme l'indique Meisenheimer : ou bien, on les broie avec BrH pur, et on précipite la solution par l'alcool absolu. Les iodures et bromures sont recristallisés dans l'eau.

Résultats.

J'ai mesuré, en fonction de la longueur d'onde : le coefficient d'absorption moléculaire *k* (fig. 1), le pouvoir rotatoire moléculaire $[M]$ et le pouvoir dichroïque moléculaire $[\Delta]$.

Composé de glycine, $\text{CH}_2(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$. J'ai vérifié l'identité des produits obtenus par la méthode de Meisenheimer et par celle qui vient d'être décrite. La figure 1 montre l'absorption du composé racémique $\text{Cl}_2[\text{Co en}_2 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})] + 1 \text{ H}_2\text{O}$. La figure 3 donne l'activité optique du composé $\text{I}_2[\text{Co en}_2 (\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})] + 1 \text{ H}_2\text{O}$, dérivé du *d*. b. c. s. le moins soluble.

Composés d'alanine, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$. Je suis parti de (+) alanine $[\alpha]_{516} = +2^\circ,4$ (en solution dans l'eau à 10 0/0). Pour le bromure du complexe indédoublé (courbes *a*, figures 2 A et 2 B), $[M]_D = -195^\circ$. Les *d*. b. c. s. cristallisent difficilement ; pour le moins soluble dans l'eau, $[\alpha]_D = -170^\circ$ (sol. à 1 0/0). La figure 4 se rapporte à l'iodure dérivé du *d*. b. c. s. le moins soluble ; $[M]_D = +1300^\circ$.

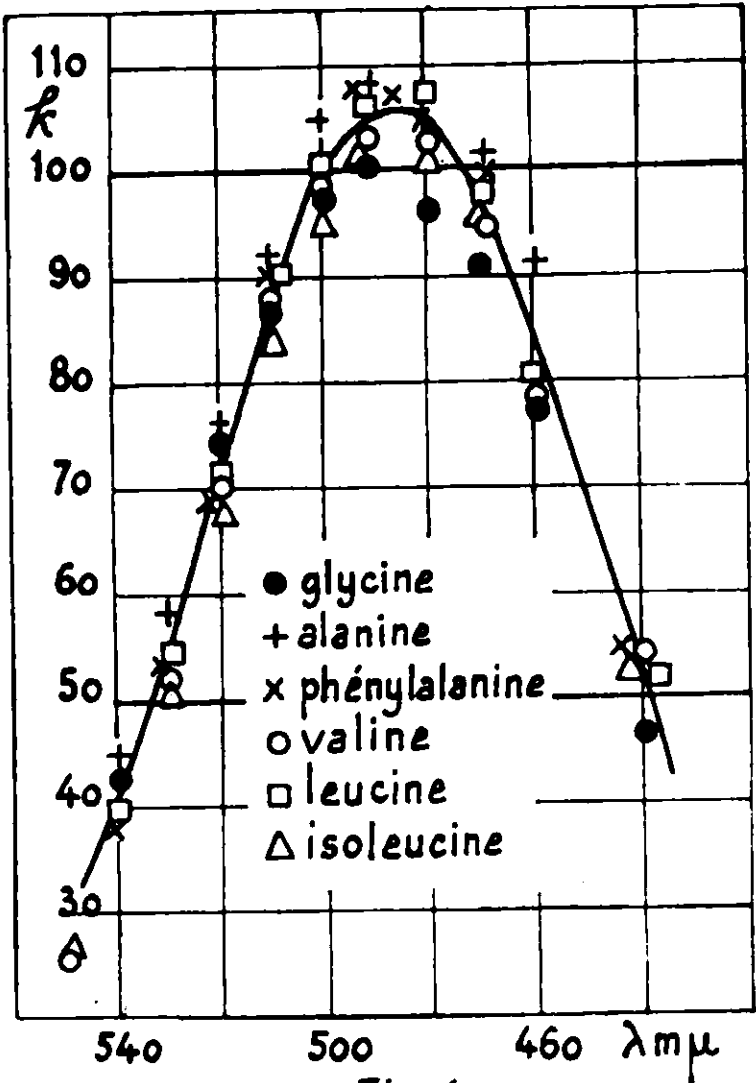
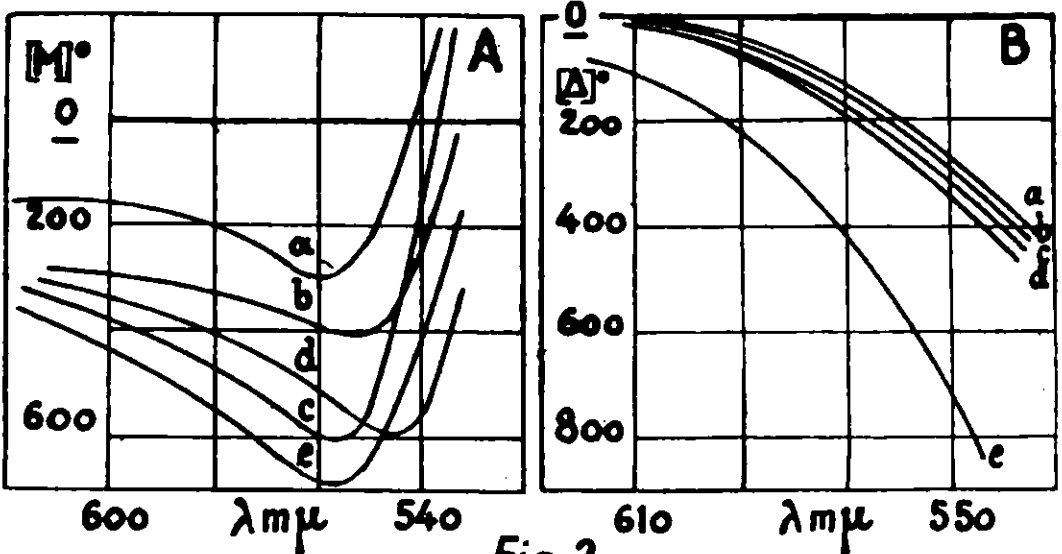


Fig. 1
Absorption.



A : Pouvoir rotatoire ; B : Dichroïsme circulaire.

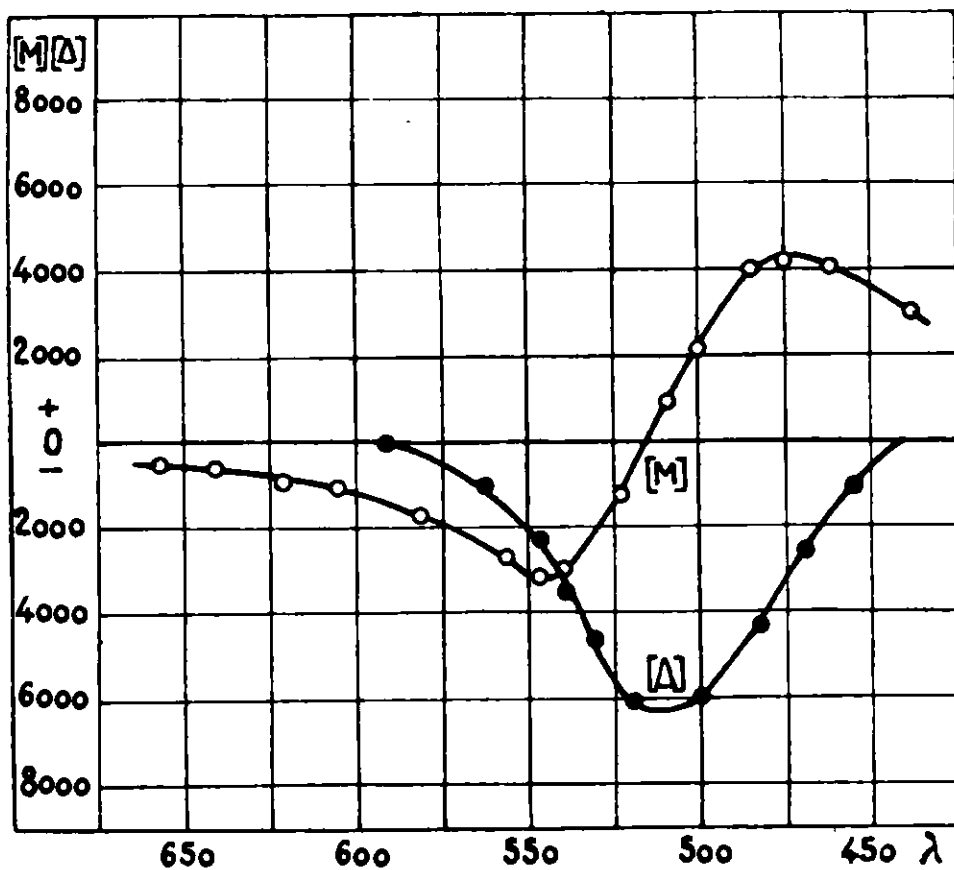


Fig. 3

$I_2[Co(en, glycine)] + 1 H_2O.$

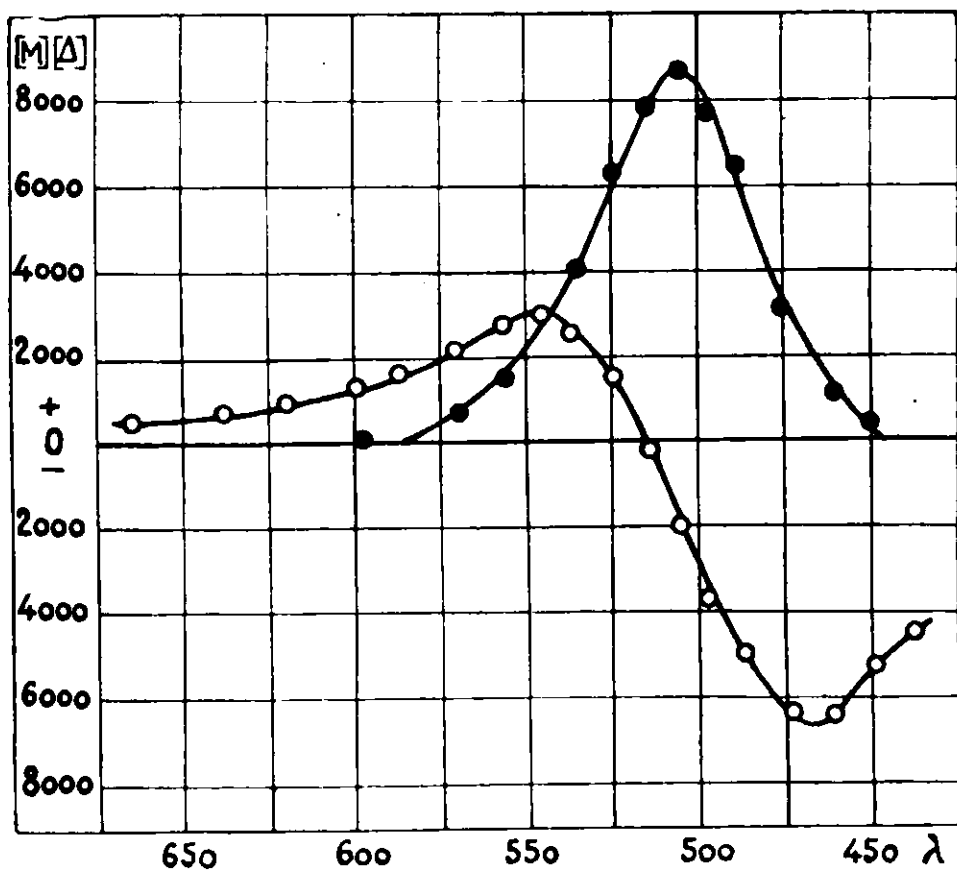


Fig. 4

$Br_2[Co(en, alanine)].$

Analyse.	Calc. pour $\text{Br}_2[\text{Co en}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})] + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O 6,46	Co 10,6
	Trouvé	6,4	10,4

Composés de phénylalanine, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. Je suis parti de (—) phénylalanine, $[\alpha]_D = -33^\circ,7$ (en solution à 2 0/0 dans l'eau). Pour le bromure du complexe indédoublé (courbes b, figures 2 A et 2 B), $[\text{M}]_D = -335^\circ$.

Pour le d.b.c.s. le moins soluble, $[\alpha]_D = -260^\circ$ (1 0/0). Les figures 1 et 5 se rapportent au bromure dérivé du d.b.c.s. le moins soluble $[\text{M}]_D = -2150^\circ$.

Analyse	Calculé pour $\text{Br}_2[\text{Co en}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})]$	Co 11,7	Trouvé H_2O traces	Co 11,65
---------	--	---------	------------------------------------	----------

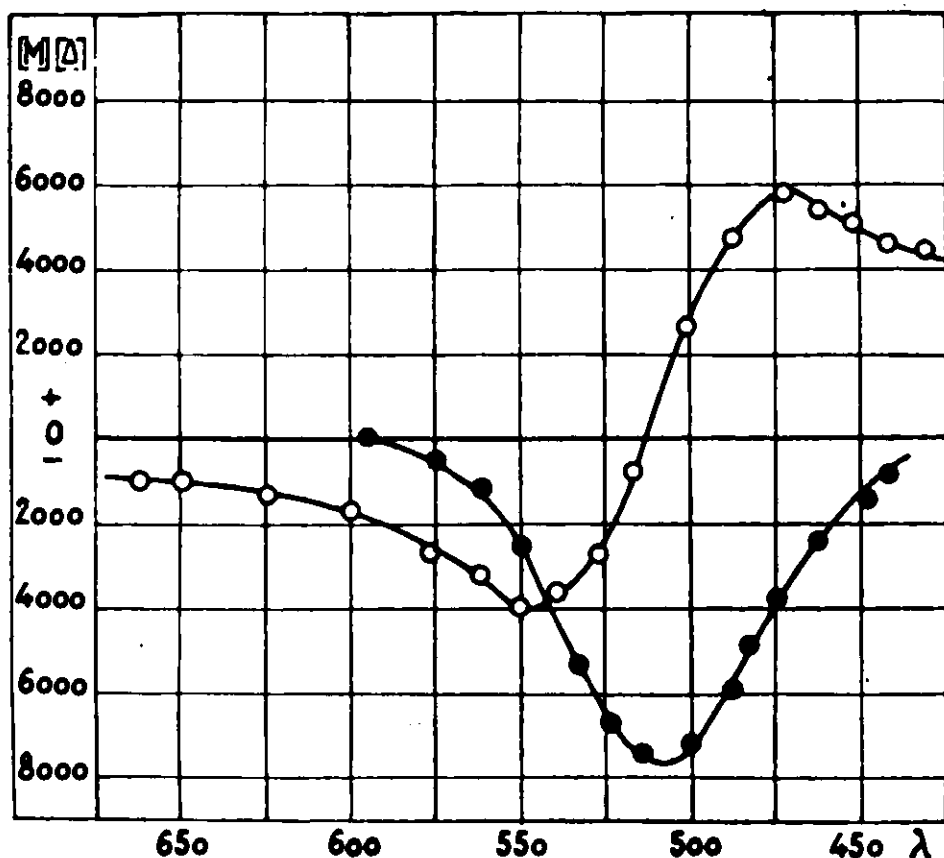


Fig. 5

$\text{Br}_2[\text{Co en}_2 \text{ phénylalanine}]$.

Composés de valine, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$. Je suis parti de (+) valine, $[\alpha]_D = +5^\circ,5$ (en solution à 1 0/0 dans l'eau). Pour le bromure du complexe racémique (courbes c, figures 2 A et 2 B), $[\text{M}]_D = -490^\circ$.

Pour le d.b.c.s. le moins soluble, $[\alpha]_D = +150^\circ$ (0,8 0/0). Les figures 1 et 6 se rapportent au bromure dérivé du d.b.c.s. le moins soluble ; $[\text{M}]_D = +1000^\circ$.

Analyse	Calculé pour $\text{Br}_2[\text{Co en}_2(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N})]$	Co 12,9	Trouvé	Co 12,4 : 12,45
---------	--	---------	--------	-----------------

L'analyse est médiocre ; la valine utilisée possédait un pouvoir rotatoire inférieur à la valeur admise ($\pm 6^\circ,4$).

Composés de leucine, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CO}_2\text{H}$. Je suis parti de (—) leucine, $[\alpha]_D = -10^\circ,7$ (en solution à 10/100 dans l'eau). Pour

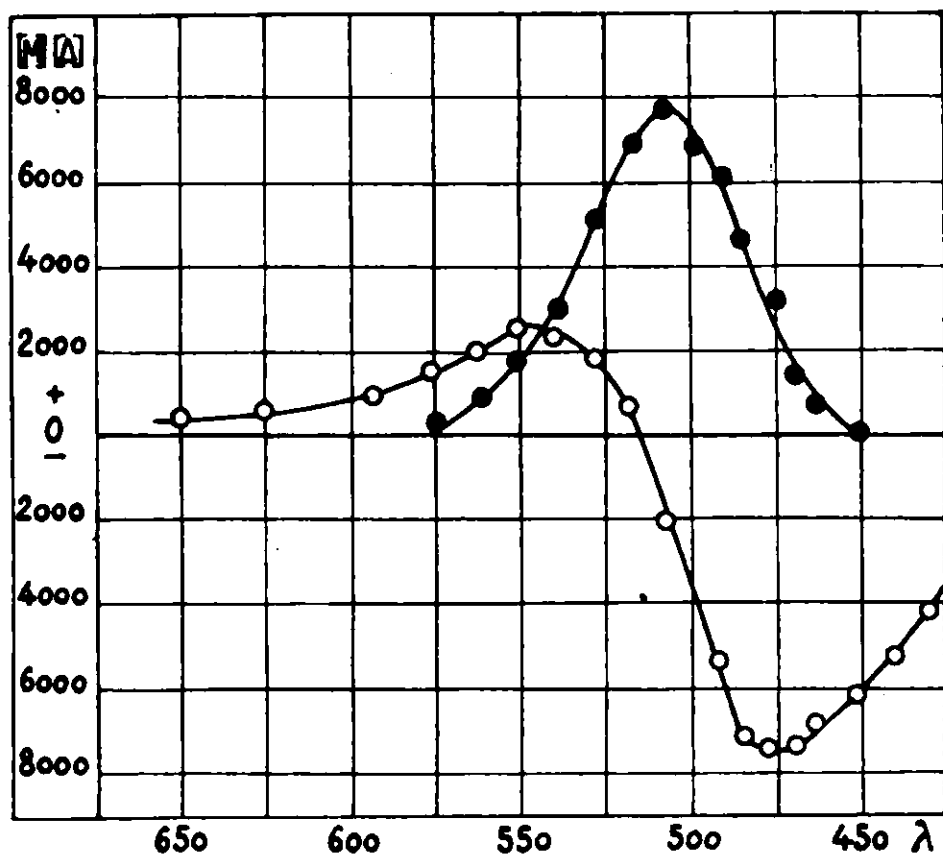


Fig. 6

$\text{Br}_2[\text{Co en}_2 \text{ valine}]$.

le bromure du complexe racémique (courbes *d*, figures 2 A et 2 B), $[\text{M}]_D = -350^\circ$. Les essais de dédoublement par le *d.b.c.s.* n'ont pas abouti : on obtient aisément un *d.b.c.s.* peu soluble et bien cristallisé, mais dont les diverses fractions ont le même aspect et redonnent un bromure dont le pouvoir rotatoire est le même que celui du produit indédouble. On parvient au dédoublement en passant par le tartrate ; on dissout le bromure racémique dans dix fois son poids d'eau ; on lui ajoute la quantité équivalente de tartrate d'argent fraîchement précipité et lavé ; on agite le mélange pendant une heure ; on le porte quelques instants au bain-marie, et on sépare le bromure d'argent. Le volume de la solution est réduit à moitié par évaporation dans le vide sulfurique. On ajoute de l'alcool absolu jusqu'à commencement de trouble et on place à la glacière. En quelques jours, il se forme un précipité, d'abord amorphe, puis cristallin. Les premières fractions sont formées par des prismes, les suivantes par des aiguilles groupées en rosettes. Il faut des fractionnements serrés pour séparer les deux formes à l'état pur.

Les figures 1 et 7 se rapportent au bromure dérivé de la fraction la plus active que j'aie obtenue dans le *d*-tartrate le moins soluble. $[\text{M}]_D = +1900^\circ$.

Analyse Calculé pour $\text{Br}_2[\text{Co en}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})]$ Co 12,6 Trouvé Co 12,7

Composé d'isoleucine, $(\text{CH}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$. Je suis parti de (+) isoleucine, $(\alpha)_D = +12^\circ$ (en solution à 10/0 dans l'eau). Pour le bromure du complexe indédoublé (courbes e, figures 2 A et 2 B), $[\text{M}]_D = -560^\circ$.

Analyse Trouvé Co 12,7

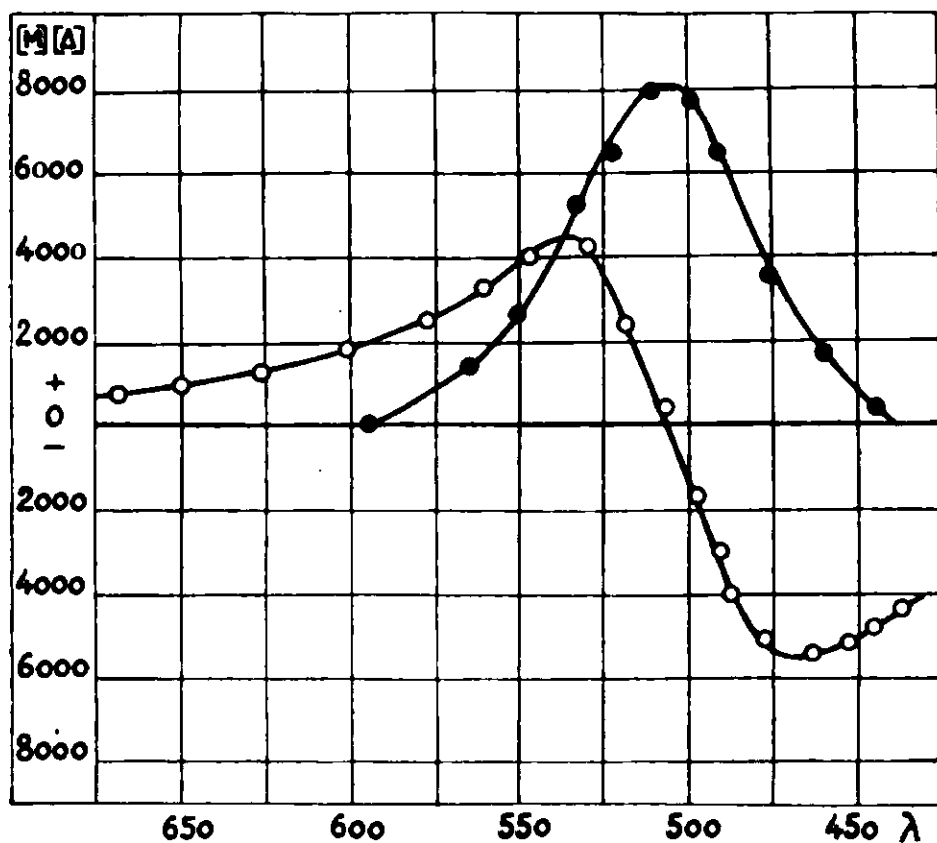


Fig. 7

$\text{Br}_2[\text{Co en}_2 \text{leucine}]$.

Discussion des résultats.

La figure 1 montre que l'absorption, dans le spectre visible, est très analogue pour tous les complexes étudiés. La bande unique a son maximum λ_m entre 485 et 490 μ , sans que la précision des mesures permette d'indiquer une variation régulière de k ou de λ_m avec la nature de l'acide aminé.

Cette bande d'absorption exerce une forte influence sur l'activité optique des complexes dédoublés (figures 3 à 7). Les courbes $[\Delta] = f(\lambda)$ sont assez symétriques : elles passent toutes par un maximum entre 505 et 510 μ , pour une longueur d'onde supérieure à celle du maximum d'absorption. Les courbes $[\text{M}] = f(\lambda)$ ont une allure moins symétrique et qui change d'un complexe à l'autre, indiquant l'influence variable, sur la rotation, des bandes actives situées dans l'ultraviolet.

Les figures 2 A et 2 B montrent que la bande d'absorption précédente possède l'effet Cotton, même avant dédoublement. On peut, ici comme dans beaucoup de cas analogues, donner deux interprétations différentes de ce phénomène (2). D'une part, on peut supposer que l'une des deux formes (*a*) du complexe dédoublé s'est produite, de préférence à l'autre, au cours de la réaction de l'acide aminé sur le sel hydroxoquo : il y aurait une synthèse asymétrique partielle, dont il faudrait chercher la cause dans l'activité optique de l'acide. D'autre part, on peut penser que la liaison entre le chromophore (Co) et le centre actif formé par l'atome de carbone asymétrique de l'acide aminé suffit à entraîner l'activité optique du chromophore.

Deux raisons me font pencher en faveur de la seconde de ces explications. En premier lieu, la dispersion rotatoire des composés indédoublés n'est pas la même que celle des bromures dérivés du *d.b.c.s.* ; en particulier, le changement de signe du pouvoir rotatoire se produit toujours, chez les premiers, pour une longueur d'onde plus grande que chez les seconds. Une seconde preuve, plus solide, est la suivante :

Dans le cas des complexes de *d*-valine, j'ai réussi à obtenir, par des cristallisations fractionnées, deux *d.b.c.s.* dont les recristallisations n'ont pas fait varier le pouvoir rotatoire. Pour le moins soluble, $[\alpha]_D = +150^\circ$; pour le plus soluble, $[\alpha]_D = -130^\circ$. Ces deux sels ont été transformés séparément en bromure, récrystallisés et séchés. J'en ai alors mélangé deux poids exactement égaux, pour en faire une solution contenant au total 1 g. 0/0. Le tableau suivant permet de comparer la dispersion rotatoire de cette solution avec celle d'une solution à 1 0/0 du bromure non dédoublé.

λ	640	620	605	589	578	562	546	538
[M] non dédoublé.....	- 305	- 340	- 410	- 490	- 530	- 590	- 500	0
[M] ⁰ mélange.....	- 290	- 320	- 385	- 460	- 520	- 570	- 480	0

Les rotations sont si voisines en valeur absolue, et la dispersion rotatoire si analogue, que l'on peut en conclure que les bromures dédoublés représentent bien les diastéréoisomères (*a*), et que l'activité optique de la bande d'absorption étudiée est provoquée par la seule proximité entre l'atome de cobalt et l'atome de carbone asymétrique.

A plusieurs reprises, on a cherché à rattacher la configuration absolue d'une molécule au signe de son activité optique. La règle de Kuhn (4,2) attribue la même configuration aux complexes qui présentent un dichroïsme circulaire de même signe dans les bandes d'absorption correspondantes. La règle de Werner relie la configuration à la solubilité des *d.b.c.s.*. Dans les cas étudiés ici, comme dans d'autres, ces deux règles ne conduisent pas à une classification concordante des configurations : on voit, en effet, sur les figures 3 à 7, que les bromures dérivés des *d.b.c.s.* ou des *d*-tartrates les moins solubles, ne possèdent pas toujours un dichroïsme circulaire de même signe, dans le spectre visible. Par contre, on peut faire la remarque suivante. Le signe de l'effet Cotton est

négatif, avant dédoublement, pour les complexes de tous les acides étudiés (*fig. 2*); cependant, ces acides, en solution dans l'eau, ont des rotations de signes divers dans le spectre visible. Il semble donc qu'il n'y ait aucune relation entre l'activité optique de l'acide et celle du complexe dont il fait partie. Mais tous les acides étudiés possèdent la configuration *l* (5) (*). Le tableau suivant réunit les relations précédentes :

Acide aminé	Alanine	Phénylalanine	Valine	Leucine	Isoleucine
$[\alpha]_D$	+	—	+	—	+
Configuration.....	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>	<i>l</i>
$[\Delta]$ complexe.....	—	—	—	—	—

on remarque, en particulier, que les deux isomères de même configuration, leucine et isoleucine, possèdent des rotations de signes contraires, et que pourtant l'effet Cotton de leurs dérivés a le même signe.

Conclusions.

1. L'action des acides α -aminés, de formule $\text{NH}_2\text{-R-CO}_2\text{H}$, sur le composé $\text{Br}_2[\text{Co en}_2 \text{OH.OH}_2]$ *cis*, donne une méthode générale de préparation des complexes du type $\text{Br}_2\left[\text{en}_2 \text{Co} \begin{smallmatrix} \text{O}_2\text{C} \\ \text{H}_2\text{N} \end{smallmatrix} \text{R} \right]$. On a ainsi préparé les dérivés de glycine, alanine, phénylalanine, valine, leucine, isoleucine.

2. A partir d'acides aminés actifs, on obtient des complexes qui, avant dédoublement, montrent l'effet Cotton dans la bande d'absorption qu'ils possèdent tous dans le bleu. Les acides aminés de même configuration, quel que soit le signe de leur pouvoir rotatoire, donnent des complexes pour lesquels le signe de l'effet Cotton est le même.

3. Les complexes formés peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères, que l'on peut séparer, en utilisant les différences de solubilité de leurs *d*-bromocamphresulfonates ou de leurs *d*-tartrates.

4. Les bromures des formes ainsi séparées montrent aussi l'effet Cotton dans le bleu. L'étude comparée de leur activité optique et de celle que possèdent les complexes avant dédoublement, montre que le pouvoir rotatoire de ces derniers doit être attribué aux actions qui s'exercent entre l'acide aminé actif et l'atome central chromophore, et non pas à une synthèse asymétrique partielle.

5. Il n'apparaît pas de relation simple entre la solubilité du *d.b.c.s.* et le signe de l'effet Cotton des complexes dédoublés.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. M. JAEGER, Optical Activity, New-York, Mc Graw., Hill, 1930.
- (2) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 725.

(*) Pour l'isoleucine, dont on n'a pas déterminé la configuration par voie chimique, j'ai admis, sans la tenir pour une preuve, la règle bien connue, que les acides naturels possèdent la configuration *l*.

(3) J. MEISENHEIMER, *Ann.*, 1924, 433, 266.

(4) W. KUHN et K. BEIN, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 216, 321.

(5) Voir, par exemple, A. E. TCHITCHIBABINE, *Traité de Chimie organique*. Paris., Hermann, 1933.

(Collège de France, Laboratoire de M. le P^r Delépine;
Sorbonne, Laboratoire de M. le P^r Cotton.)

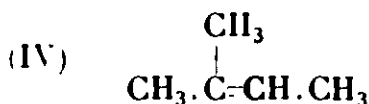
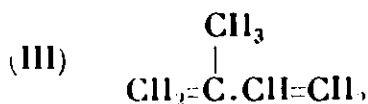
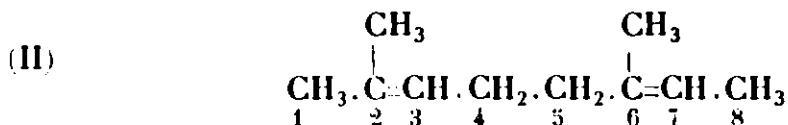
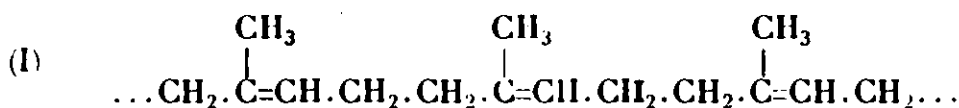
N° 92. — Sur le méthylgéraniolène et sa pyrolyse; par J. DŒUVRE.

(22.2.1939.)

La réduction du géraniol ou du linalol, à l'aide du sodium dans l'ammoniac liquide, conduit, dans les deux cas, au même méthylgéraniolène : le diméthyl-2.6 octadiène-2.6. Cet hydrocarbure, soumis à la pyrolyse, à 580°, subit principalement une dimidiation carbonée formant de l'isoprène et du triméthyléthylène.

L'analogie structurale entre le méthylgéraniolène et le caoutchouc entraîne, pour ces deux corps, une façon de se comporter comparable au point de vue thermique.

Les idées actuelles sur la constitution du caoutchouc ont conduit à considérer cet hydrocarbure comme étant formé par la condensation de nombreux restes isopréniques, et par suite à lui donner une représentation à l'aide d'une longue chaîne du type (I); mais il faut noter qu'il persiste un peu d'incertitude sur la forme des extrémités de cette figuration.



Si nous plaçons au-dessous de cette formule du caoutchouc le méthylgéraniolène ou diméthyl-2.6 octadiène-2.6 (II), nous apercevons immédiatement une analogie structurale. Nous avons été ainsi conduit à comparer le comportement thermique de ces deux hydrocarbures, et, en retour, l'expérience ayant montré des phénomènes analogues pour ces deux corps nous sommes autorisé, dans une certaine mesure, à voir dans ces faits une possibilité — et non pas une certitude — en faveur de l'identité structurale.

Dans une étude antérieure (1), en collaboration avec Desmule, nous avons mis en évidence le parallélisme de la pyrolyse du géraniol et du caoutchouc ; le méthylgéraniolène a une structure analogue au géraniol et nous étions fondé à supposer qu'il devait donner lieu à un phénomène de dimidiation carbonée, résultant de la faible résistance thermique de la liaison entre les carbones 4 et 5, avec formation d'isoprène (III) et de triméthyléthylène (IV). Dans la pyrolyse du géraniol nous avons obtenu une certaine proportion de méthylgéraniolène, ce qui constituait une objection limitative au caractère de généralité de la règle postulant la faible résistance thermique d'une liaison C-C conjuguée par rapport à deux doubles liaisons éthyléniques : nous avons supposé que cet hydrocarbure en C₁₀ avait persisté par suite de l'insuffisance de la durée de séjour à haute température.

Nous avons conduit l'opération de pyrolyse du méthylgéraniolène, préalablement préparé, avec un appareillage identique, en opérant sous pression réduite dans un tube en verre Pyrex contenant simplement de la laine de verre. La durée de contact a été augmentée puisque l'hydrocarbure parcourt toute la longueur du tube, et la température a été portée plus haut : nous avons constaté que la scission était très faible vers 510°, température qui convenait pour le géraniol, tandis que la pyrolyse s'effectuait notablement vers 580°.

On réalise un émiettement avancé de la molécule avec formation de nombreux produits gazeux ou liquides dont la séparation se montre difficile, aussi avons-nous dû limiter leur identification aux plus importants d'entre eux.

On observe, sur une fraction importante, la rupture de la liaison entre les atomes de carbone 4 et 5, entraînant une dimidiation carbonée avec production d'isoprène et de triméthyléthylène : nous avons un phénomène comparable à celui qui a été donné par la pyrolyse du géraniol. Nous pouvons supposer que la dislocation de cette liaison engendre deux radicaux :



et ces restes pourront, soit perdre un atome d'hydrogène avec la formation de deux valences libres symétriques par rapport à la double liaison qui donneront lieu ensuite à un rajustement pour aboutir à l'isoprène ; soit capter un atome d'hydrogène, provenant de la déshydrogénation précédente ou de toute autre déshydrogénation pour engendrer du triméthyléthylène. L'expérience montre qu'on obtient environ 2 parties d'isoprène pour 1 partie de triméthyléthylène, et cette disproportion semble devoir être attribuée à la prépondérance de la déshydrogénation, ou bien à la transformation partielle, à la température de l'opération, du triméthyléthylène ayant pris naissance et qui est un hydrocarbure moins stable que l'isoprène.

(1) DŒUVRE et DESMULE, *Bull. Soc. Chim.* 1936, 3, 196.

A côté de la rupture sur la liaison 4-5 il se fait accessoirement d'autres coupures, soit sur la liaison 3-4, soit sur la liaison 5-6, et il s'ensuit l'apparition de composés en C_4 et en C_6 ; en particulier il semble (nous n'avons pas poussé très loin l'étude) avoir pris naissance de l'isobutène et du méthyl-3 pentène-2; et en outre des produits plus condensés en carbone provenant vraisemblablement de la duplication de ces restes en C_4 et en C_6 .

Le méthylgéraniolène utilisé a été obtenu en soumettant le géraniol à l'action du sodium dans l'ammoniac liquide selon Chablay (2). Récemment, à l'aide de la même méthode, G. Dupont, Dulou et Desreux (3-4) ont préparé le même hydrocarbure et ont affirmé, par l'étude de l'effet Raman, sa constitution sur laquelle demeurait de l'incertitude: c'est le diméthyl-2.6 octadiène-2.6. De notre côté, nous aboutissons à la même constitution par l'application de l'ozonolyse qui nous a donné qualitativement de l'éthanal, de l'acétone et de l'aldéhyde lévulique, tandis que le dosage (8) du groupement méthylénique terminal indiquant moins de 4 0/0 permettait de conclure à l'absence pratiquement complète d'une double liaison suivant 1-2, 6-10 ou 7-8.

A la suite de Chablay (2) et de G. Dupont et de ses collaborateurs (3 à 5), nous avons fait agir le sodium dans l'ammoniac liquide sur le linalol et nous avons obtenu le même méthylgéraniolène: l'ozonolyse a conduit à des résultats identiques à ceux qui ont été donnés par l'hydrocarbure provenant du géraniol.

Quel est le mécanisme de la réduction? Puisque les deux alcools conduisent au même hydrocarbure nous pouvons supposer qu'il se forme un même corps intermédiaire prenant naissance à partir de chacun des alcools et se transformant ensuite en méthylgéraniolène. L'explication signalée par Prévost (6) pour éclairer les phénomènes de migration dans cette série géraniol-linalol, faisant appel à la formation d'un ion tripolaire commun, $-(CH_3)C^+.CH^-.CH^+$, ne pourrait, dans le cas qui nous occupe, convenir que si l'on envisageait, à l'extrémité positive CH_2 , la fixation subséquente d'hydrogène porteur d'une charge négative. La formation de cet hydrogène chargé négativement peut se concevoir de la manière suivante: l'ammoniac liquide est un milieu ionisant qui dissocie les atomes de sodium en ions positifs Na^+ et en électrons, et ceux-ci se fixent sur les atomes d'hydrogène libérés à partir de l'alcool pour former des ions H négatifs, c'est-à-dire dans la représentation électronique H^- ; enfin ces ions négatifs se combinent à l'extrémité positive CH_2 pour conduire à un hydrocarbure.

Pour rendre compte de cette migration, nous sommes enclin, toutefois, à prendre en considération une autre manière de voir qui fait appel à une forme oxydique, β -époxanique, donnant lieu à un équilibre:

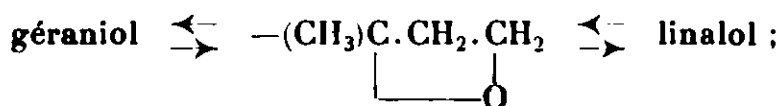
(2) CHABLAY, *Ann. Chim.*, 1917, 8, 145.

(3) G. DUPONT et DESREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 422.

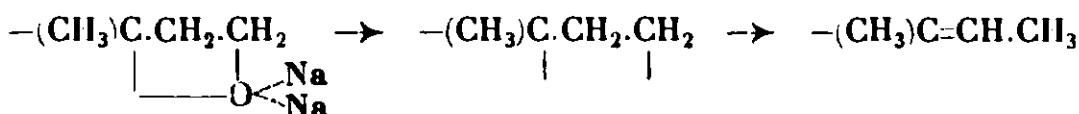
(4) G. DUPONT, DULOU et DESREUX, *Bull. Soc. Chim.* 1939, 6, 83.

(5) G. DUPONT, DESREUX et DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 2021.

(6) PRÉVOST, *Traité de Chimie organique de Grignard*, Dupont et Locquin, T. V., p. 696.



une telle forme a été mise en avant par Béhal (7); nous y avons eu recours pour expliquer la défiance de la teneur en groupe méthylénique terminal constatée dans l'ozonolyse du linalol (8) et pour concevoir l'obtention d'aldéhyde formique dans la pyrolyse du géraniol (1). On trouve dans la littérature (9) un exemple d'équilibre entre un pareil cycle époxanique et un alcool secondaire α -non saturé; à cet effet les auteurs se basent sur le calcul du parachor qui indique la disparition partielle de la double liaison; dans le cas du géraniol (1), le défaut du parachor observé (410) vis-à-vis du parachor calculé (415) ne nous semble pas assez accentué pour en déduire, avec quelque certitude, la transformation partielle d'une double liaison. Dans le cycle époxanique l'oxygène pourrait, par la fixation de deux atomes de sodium, prendre une forme oxonium sur laquelle viendrait agir l'alcool pour éliminer l'ensemble ONa_2 , tandis que la forme résultante non saturée se rajusterait en hydrocarbure éthylénique :



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthylgéraniolène. — Le géraniol traité provenait de l'essence de palma rosa; son indice de non saturation, déterminé à l'aide du brome, indiquait la présence de 2,01 doubles liaisons. Dans un large tube éprouvette refroidi par de la glace carbonique on condense à l'état liquide 100 cm³ environ d'ammoniac sec, on ajoute ensuite par petites fractions du sodium; puis on fait arriver goutte à goutte et en agitant le géraniol mélangé avec de l'alcool absolu: la coloration bleue de la solution ammoniacale disparaît après un certain temps de contact. Les proportions relatives des réactifs mis en jeu diffèrent quelque peu de celles de Chablay; les deux mélanges A et B nous ont donné les résultats suivants :

	A (en g.)	B (en g.)
Géraniol	11	24
Alcool absolu.....	11	8
Sodium.....	4	4,5
Méthylgéraniolène	6,5	9
Géraniol récupéré.....	4,5	11
Résidu	1	1

L'hydrocarbure provenant de la rectification de plusieurs opéra-

(7) BÉHAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1919, 25, 452.

(8) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 612.

(9) HILLS, KENYON et PHILLIPPS, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 576.

tions a été finalement distillé sur le sodium et sous pression réduite : nous avons séparé le *méthylgéraniolène* qui est un liquide incolore, d'odeur forte, présentant les constantes ci-après :

$Eb_{20} : 79-80^{\circ}_{\text{corr.}}$; $Eb_{745} : 167-168^{\circ}_{\text{corr.}}$; $[\alpha]_D = \pm 0^{\circ}$; $d_4^{18} = 0,775$;

$n_D^{18} = 1,4477$; $n_D^{18} = 1,4506$; $n_F^{18} = 1,4387$

	C	D	F	F-C
Rm. observée.....	47,69	47,96	48,71	1,02
Rm. calculée.....	47,16	47,45	48,10	0,94
Exaltation moléculaire.....	0,53	0,51	0,61	0,08

Tension superficielle, $\gamma_{17} = 25,2$ dyn./cm. ; viscosité, $\eta_{17} = 0,0076$ c. g. s.

Parachor calculé (Sugden) = 402,2 ; parachor observé = 399,0.

La dispersion de la réfraction (10), pour l'expression $\frac{n_F - n_C}{d} 10^4$, équivaut à 112, valeur qui est en accord avec un alcadiène. Nous avons calculé également une expression désignée sous le nom de « refractivity intercept » (11) et qui est égale à l'indice de réfraction diminué de la demi-densité : cette grandeur est utilisée pour la diagnose de la famille des hydrocarbures, et dans le cas du méthylgéraniolène elle correspond à 1,063 (valeur moyenne pour les alcadiènes, 1,059).

L'indice de brome (bromure + bromate, contact d'une heure) indique que 138 g. d'hydrocarbure ou $C_{10}H_{18}$ fixent 40.000 cm^3 de $\text{Br N}/10$.

Constitution du méthylgéraniolène. — Le dosage du groupement méthylénique terminal, effectué par ozonolyse (8), indique une teneur < 4 0/0.

Un mélange comprenant : 0,2 g. de méthylgéraniolène, 10 cm^3 d'acide acétique, 0,4 cm^3 d'eau, refroidi par de la glace, est traité par de l'ozone ; après saturation et addition de 25 cm^3 d'eau, on distille lentement dans un ballon muni d'une colonne et dans les premières fractions distillées on caractérise l'éthanal et l'acétone. Le premier de ces corps est décelé à l'aide du nitroprussiate de sodium et de la pipéridine, et l'acétone est mise en évidence par la coloration violette qu'elle donne avec le mélange comprenant : CINH_4 , NH_4OH , nitroprussiate de sodium (12). Enfin dans le résidu non distillé on reconnaît l'aldéhyde lévulique par la réaction du pyrrole.

La formation d'aldéhyde lévulique par ozonolyse est encore mise en évidence de la manière suivante : on soumet à l'action de l'ozone un mélange refroidi comprenant : hydrocarbure, 1 g., acide acétique 15 g., eau 0,5 g. ; après saturation on ajoute 10 cm^3 d'eau glacée, puis une dizaine de g. de zinc granulé préalablement trempé dans une solution d'acétate de cuivre : l'ensemble Zn/Cu est attaqué lentement avec un faible dégagement gazeux, on abandonne pen-

(10) DARMOIS, *C. R.*, 1920, 171, 952. — WARD, *Ind. Eng. Chem. (anal.)*, 1934, 6, 393.

(11) KURTZ et HADINGTON, *Ind. Eng. Chem. (anal.)*, 1937, 9, 21.

(12) ROTHERA, d'après *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, 211.

dant 16 heures à la température ambiante, on sépare le zinc n'ayant pas réagi et on soumet à un entraînement par la vapeur d'eau. Une première fraction (20 cm³) contenant la plus grande partie de l'éthanal et de l'acétone est laissée de côté et on recueille ensuite l'aldéhyde lévulique; cet aldéhyde donne, en milieu sulfurique dilué, une dinitrophénylhydrazone sous la forme d'un précipité jaune qui est traité par l'acide acétique chaud pour dissoudre les dinitrophénylhydrazones étrangères et laisser comme résidu celle de l'aldéhyde lévulique; cette partie insoluble, après cristallisation dans le nitrobenzène, donne une dinitrophénylhydrazone jaune, fondant à 241-242°_{corr.} (Bloc Maquenne). Ce dernier corps mélangé en parties égales avec un échantillon de dinitrophénylhydrazone de l'aldéhyde lévulique provenant de l'ozonolyse du géraniol (13) fondait à 241-242°_{corr.}. Cette dinitrophénylhydrazone a été obtenue diversement à plusieurs reprises avec un point de fusion inférieur de quelques degrés (14).

L'étude des produits d'ozonolyse du méthylgéraniolène montre bien que sa structure correspond au diméthyl-2.6-octadiène 2.6.

Méthylgéraniolène à partir du linalol. — Le sodium dans l'ammoniac liquide agit sur le linalol mélangé avec de l'alcool absolu pour aboutir au même méthylgéraniolène que dans le cas du géraniol. Le méthylgéraniolène obtenu présentait les constantes ci-après (après rectification sur le sodium) :

$$\begin{aligned} \text{Eb}_{30} : 79-80^{\circ}_{\text{corr}} ; \text{Eb}_{18} : 60^{\circ} ; [\alpha]_D = \pm 0^{\circ} ; d_{4}^{18} = 0,774 ; \\ n_D^{18} = 1,4465 ; n_D^{18} = 1,4403 ; n_D^{18} = 1,4574. \end{aligned}$$

Le dosage du groupement méthylénique par ozonolyse a indiqué une teneur inférieure à 3 0/0; tandis que l'ozonolyse qualitative a permis de mettre en évidence l'éthanal, l'acétone et l'aldéhyde lévulique: ce dernier corps a fourni une dinitrophénylhydrazone fondant à 241-242°_{corr.} (Bloc Maquenne) et ne donnant pas lieu à un abaissement du point de fusion par mélange avec l'échantillon précédemment décrit.

Pyrolyse. — Cette opération a été conduite à une température de 570-580°, sous une pression de 140 mm., avec un débit de 7 g. d'hydrocarbure à l'heure, dans un tube en verre Pyrex de 14 mm. de diamètre intérieur et chauffé effectivement sur une longueur de 60 cm. Nous donnons ci-après les résultats fournis par la pyrolyse de 50 g. de méthylgéraniolène (du géraniol) :

(1) Gaz non condensés.....	4 g.	(5) Eb ₁₄₀ : 55-90°.....	4 g.
(2) Eb ₇₀₀ < 21°.....	5 g.	(6) Eb ₄₈ : 75-79°.....	4 g.
(3) Eb ₃₀₀ : 33-40° (isoprène + triméthylethylène).....	12 g.	(7) Eb ₁₈ : 79-83°.....	4 g.
(4) Eb ₇₀₀ : 50-90°.....	2 g.	(8) Eb ₃₀ : 78-81° (méthylgéraniolène).....	8 g.
		(9) Résidu.....	3 g.

(13) Le géraniol soumis à l'ozonolyse, comme il vient d'être indiqué, a permis d'obtenir de l'aldéhyde lévulique dont la dinitrophénylhydrazone fondait, après cristallisation dans le nitrobenzène, à 241-242°_{corr.} (Bloc Maquenne).

(14) STRAIN, *J. biol. Chem.*, 1933, 102, 151. — R. KUHN, F. KÖHLER et L. KÖHLER, *Z. physiol. Chem.*, 1936, 242, 190. — BATTY, BURAWOY, HEILBRON, JONES et LOWE, *J. Chem. Soc.*, 1937, 760; PUMMERER (et collaborateurs), *Ber.*, 1937, 70, 170; *Ann.*, 1937, 529, 33.

La fraction 2, traitée par le brome dans CCl_4 , a conduit à deux portions liquides :

$$(a) \text{ Eb}_{760} : 149-151^\circ ; d_4^{23} = 1,81 ; n_D^{22} = 1,5113 ;$$

$$(b) \text{ Eb}_{760} : 160-162^\circ ; d_4^{23} = 1,71 ; n_D^{22} = 1,5112 ;$$

sans pousser très loin l'identification nous pouvons supposer que la fraction a) serait le résultat de la fixation de Br_2 sur l'isobutène ; que la portion b) résulterait de la même fixation sur l'isopropyléthylène.

La fraction 3 est la plus intéressante; soumise de plus à une rectification elle a conduit à deux portions qui sont encore des mélanges :

$$(I) \text{ Eb}_{760} : 33,5-34^\circ,5 \dots \dots \dots 7 \text{ g. (isoprène 68 p. + triméthyléthylène 32 p.).}$$

$$(II) \text{ Eb}_{760} : 37-38^\circ \dots \dots \dots 5 \text{ g. (isoprène 60 p. + triméthyléthylène 40 p.).}$$

La portion I, $\text{Eb}_{760} : 33^\circ,5-34^\circ,5$, présente les constantes :

$$d_4^{20} = 0,674 ; n_D^{20} = 1,3979 ; n_D^{20} = 1,4011 ; n_F^{20} = 1,4096 ; \text{ d'où } \frac{n_F - n_D}{d} 10^4 = 173.$$

La présence d'isoprène mélangé se laisse prévoir dans les valeurs des constantes, elle apparaît dans le précipité blanc formé avec SO_2 , insoluble dans l'acétone et soluble dans l'aniline. De plus l'acide BrH en milieu acétique conduit au corps $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br}).\text{CH}_2.\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{Eb}_{14} : 74-76^\circ$, provenant de l'isoprène ; et au dérivé suivant : $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br}).\text{CH}_2.\text{CH}_3$ issu du triméthyléthylène. L'oxonolyse permet de déterminer (8) la présence de 68 0/0 de groupe méthylénique terminal correspondant à l'isoprène ; en milieu acétique elle conduit à la caractérisation de l'éthanal et de l'acétone provenant du triméthyléthylène.

La portion II, $\text{Eb}_{760} : 37-38^\circ$, possède les constantes ci-après :

$$d_4^{18} = 0,672 ; n_D^{18} = 1,3964 ; n_D^{18} = 1,3993 ; n_F^{18} = 1,4073 ; \text{ d'où } \frac{n_F - n_D}{d} 10^4 = 161.$$

Elle donne avec SO_2 le même précipité que la portion I. Par ozonolyse, elle montre 60 0/0 de groupe CH_2 terminal (isoprène) et elle permet d'isoler (triméthyléthylène) de l'éthanal et de l'acétone (dinitrophenylhydrazone F. 125°). La présence du triméthyléthylène est encore confirmée par la formation d'un nitrosochlorure fondant à 75° et qui ne présente pas d'abaissement par mélange avec le nitrosochlorure (F. 75°) du triméthyléthylène préparé spécialement.

Les fractions de distillation supérieures aux hydrocarbures en C_5 n'ont été étudiées que très succinctement : ce sont des mélanges difficilement séparables par distillation desquels nous donnons quelques constantes.

La fraction, $\text{Eb}_{760} : 60-66^\circ$, est un liquide incolore qui possède une densité $d_4^{20} = 0,692$: elle pourrait contenir du méthyl-3 pentène-2.

La fraction 6, Eb₄₄ : 75-79°, indique : $d_4^{20} = 0,814$; $n_D^{19} = 1,4560$; $n_D^{19} = 1,4563$; $n_D^{19} = 1,4675$;
d'où : $\frac{n_F - n_C}{d} 10^4 = 141$.

La fraction 7, Eb₄₄ : 79-83°, montre : $d_4^{20} = 0,795$; $n_D^{20} = 1,4523$; $n_D^{20} = 1,4554$; $n_D^{20} = 1,4633$;
d'où : $\frac{n_F - n_C}{d} 10^4 = 151$.

(Laboratoire de Chimie Générale de la Faculté
des Sciences de Lyon.)

N° 93. — Un réactif spécifique des sels cérériques; par E. MONTIGNIE.

(28.2.1939.)

L'acide *p*-sulfanilique en milieu sulfurique donne en présence des sels cérériques une coloration rouge sang. Le réactif suivant :

{ Acide sulfanilique.....	0,50 g.
{ Acide sulfurique.....	5 cm ³
{ Eau.....	100 g.

développe à froid instantanément une coloration rouge avec les solutions concentrées pour les solutions diluées il est nécessaire de chauffer. La limite de sensibilité est de 20 mg. de Ce par litre.

La coloration stable disparaît par addition de soude et n'est pas soluble dans l'éther.

Parmi les anions qui donnent une coloration avec le réactif il faut citer :

1° Les anions hypochloreux et hypobromeux : à froid, coloration jaune ; à chaud, précipité se redissolvant dans le cas des hypochlorites ;

2° L'anion bromique : coloration jaune ;

3° L'anion persulfurique et l'anion périodique ne donnent rien à froid ; à chaud, on obtient une coloration rouge toujours moins intense que celle des sels cérériques.

Comme il est aisé de différencier ces deux derniers anions du cation cérérique, on peut dire que cette réaction à l'acide sulfanilique est spécifique des sels cérériques.

(Laboratoire de l'auteur,
112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 94. — Variation de la composition de l'eutectique glace + nitrate de potassium par addition d'électrolytes; par Henri Jean MULLER.

(2.3.1939.)

Les électrolytes ayant un ion commun avec la nitrate de potassium et qui donnent, d'après la règle établie antérieurement, le même abaissement moléculaire à l'origine de la température d'eutexie glace + NO_3K , agissent par contre très différemment sur la composition de l'eutectique. On a reconnu cependant que des sels analogues: ClK , BrK , IK , ont sensiblement la même action et que des sels isomorphes: SO_4K_2 , SeO_4K_2 , CrO_4K_2 , donnent, à l'origine, pratiquement le même abaissement de solubilité du nitrate de potassium.

En ajoutant un sel soluble à l'eutectique glace + nitrate de potassium il se produit un abaissement de la température d'eutexie et une variation de la concentration du nitrate de potassium.

L'abaissement de température est régi par la règle établie antérieurement, dans notre étude sur l'abaissement des points d'eutexie (1). Les électrolytes: NO_3Na , ClK , BrK , IK , HOK , SO_4K_2 , SeO_4K_2 , CrO_4K_2 , CO_3K_2 , $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$, dont la molécule ne renferme qu'un ion différent de ceux contenus dans le sel de fond de l'eutectique donnent sensiblement le même abaissement moléculaire à l'origine que l'urée, le saccharose et la résorcine. Pour le chlorure de sodium l'abaissement à l'origine est double du précédent, pour le sulfate de sodium il est triple.

Ces résultats signifient que les courbes donnant l'abaissement de la température d'eutexie en fonction de la concentration du corps S ajouté ont la même tangente à l'origine pour l'urée et pour les électrolytes de la première série donnée plus haut (voir fig. 1).

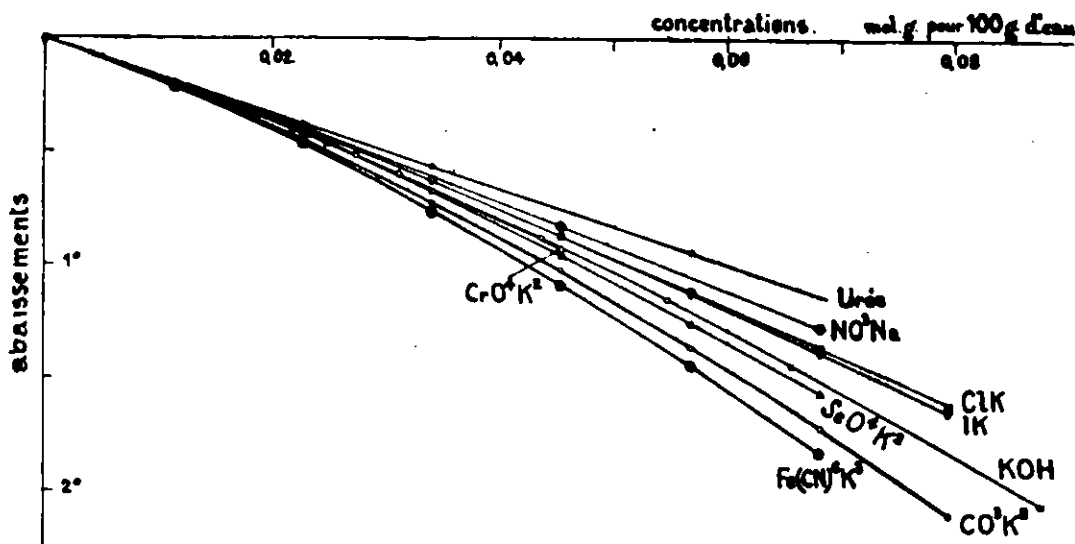


Fig 1.

(1) E. CORNEC et H. MULLER, *C. R.*, 1932, 194, 1735. — H. MULLER, *C. R.*, 1932, 195, 240; 1933, 196, 1109; 1933, 197, 241; 1934, 198, 1774; 1935, 200, 1391 et 2080. — Thèse Ann. Chim. [11], 1937, 8, 143. — E. CORNEC et H. MULLER, *C. R.*, 1938, 207, 578.

Nous nous sommes proposé de voir comment les différents électrolytes cités agissent sur la composition de l'eutectique.

Lorsqu'on effectue des déterminations cryoscopiques sur des solutions de nitrate de potassium on obtient des abaissements de température qui croissent avec la concentration en sel jusqu'au moment où la saturation est atteinte, à $-2^{\circ}.84$ (température d'eutectie glace + NO_3K). La courbe abaissements-concentrations donne facilement la composition de l'eutectique; nous avons trouvé 11,6 g. de nitrate de potassium pour 100 g. d'eau; l'analyse (prélèvement et extrait sec) nous a donné exactement la même valeur.

En partant, au lieu d'eau pure, d'une solution ayant une concentration connue en chlorure de potassium et en y ajoutant des quantités pesées de nitrate de potassium, on peut, par une série de mesures cryoscopiques, déterminer graphiquement comme dans le cas de l'eutectique, la solubilité du nitrate dans la solution de chlorure. Nous avons déterminé de cette manière la solubilité du nitrate de potassium dans différentes solutions des corps S en équilibre avec la glace avec une précision d'environ 1 0/0. Les concentrations des solutions initiales variaient entre 0,01 et 0,08 mol./g. de S pour 100 g. d'eau. La technique cryoscopique employée est celle indiquée dans notre thèse (2).

La figure 2 illustre les résultats obtenus, on a représenté la solu-

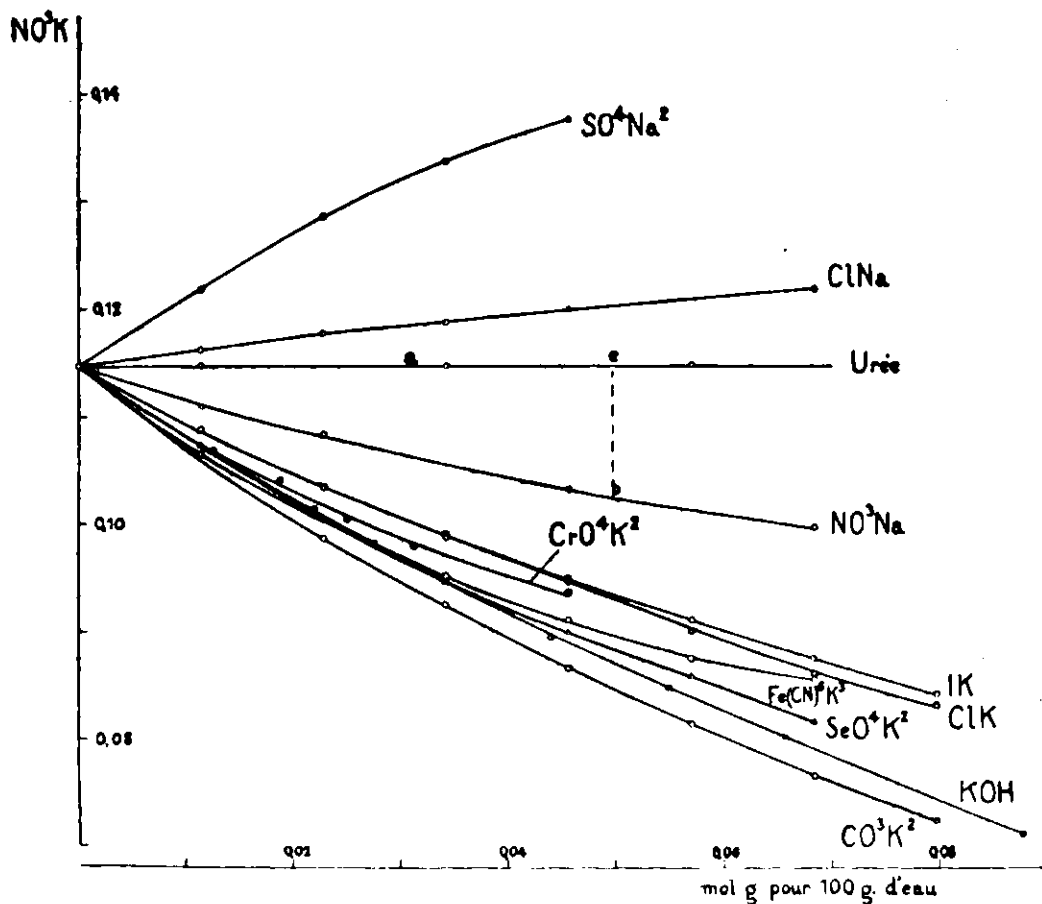


Fig. 2.

(2) *Ann. Chim.* [11], 1937, 8, 157.

formules ont été développées chaque fois que le besoin s'en faisait sentir, et plusieurs tableaux d'ensemble illustrent avantageusement certaines préparations compliquées (aneurine, lactoflavine, acide ascorbique); chaque phase des traitements à effectuer est en outre détaillée dans l'ouvrage.

L'auteur traite d'abord des vitamines liposolubles : vitamines A et D, vitamine E et vitamine K; puis des vitamines hydrosolubles : vitamine B, vitamine C et vitamine H. L'état naturel de chacune d'entre elles, les différentes sources de matières premières nécessaires à leur préparation, sont indiqués dans chaque chapitre, qu'une liste de brevets (à jour pour fin 1937) complète utilement.

A la fin de l'ouvrage, sont groupés des renseignements relatifs aux médicaments et aux diverses préparations contenant des vitamines. L'activité des diverses spécialités pharmaceutiques est en particulier indiquée dans des tableaux comparatifs.

Un index des auteurs de brevets, un index des brevets, un index des auteurs cités et une table alphabétique des matières, font de ce fascicule un instrument particulièrement commode à manier.

R. VIALARD.

Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Mises au point sur les hormones et les vitamines; par E. MELLANBY et L. RUZICKA. Volume II, 1 vol. 520 p., Akad. Verlagsgesellsch, édit., Leipzig, 1939.

Le second volume de la collection des mises au point annuelles sur la biochimie des hormones et des vitamines contient onze chapitres dont les sujets ont été judicieusement choisis parmi ceux dont l'évolution récente a suscité le plus vif intérêt. La personnalité des collaborateurs auxquels MM. Mellanby et Ruzicka ont fait appel et la nature des questions traitées constituent autant de titres à retenir l'attention des biochimistes désireux de se tenir au courant des progrès accomplis sans le domaine des hormones et des vitamines. Il n'est pas à cet égard de meilleure recommandation à cet ouvrage que l'énumération du titre de ces chapitres. La voici : M. Mellanby et J. D. King. Vitamines et carie dentaire (154). H. Brockmann. La chimie de la vitamine antirachitique (55-103). E. Rominger. Physiologie et pathologie des vitamines D (105-160). W. N. Haworth et E. L. Hirst. La chimie de l'acide ascorbique et des corps voisins (160-190). G. Bertrand. Sur l'importance physiologique du manganèse et d'autres éléments contenus dans les organismes à l'état de traces (191-212). J. W. Cook. Chimie et propriétés biologiques des corps cancérigènes (213-258). A. Lacassagne. Les rapports entre les hormones sexuelles et la formation du cancer (259-296). B. A. Houssaye et V. Delofeu. La chimie et la sécrétion de l'insuline (297-346). A. J. Haagen-Smit. Physiologie et Chimie des hormones de croissance végétales (347-381). P. Karrer. La chimie des flavines (381-418). V. Korenchevsky. Les effets ambosexuels des hormones sexuelles mâles ou femelles pures (418-468).

Ce remarquable ensemble de mises au point, rédigées dans les langues allemande, anglaise ou française, ne le cède en rien à celui

présenté dans le volume I de la même collection. Le volume II contient, comme le précédent des exposés de biochimie générale, de chimie physiologique, de physiologie et de chimie pathologique. De ce fait, il s'adresse à un public scientifique très étendu et il faut lui souhaiter une très large diffusion.

Des collections comme celles dont MM. Mellanby et Ruzicka assument la direction répondent à l'un des besoins les plus urgents de la chimie, tout particulièrement de la biochimie dont l'objet et les méthodes de recherches sont empruntées à tant de disciplines diverses. Elles constituent un instrument de culture incomparable quand leurs directeurs savent, comme ceux de « Mises au point sur les hormones et les vitamines », que la qualité des collaborateurs et la conscience des éditeurs sont les principaux éléments du succès.

J. ROCHE.

Chemie und Physiologie des Eiweisses. Chimie et Physiologie des protéides; par R. OTTO, K. FÉLIX et F. LAIBACH, 1 vol. 203 p., T. Steinkopff, édit., Leipzig et Dresde, 1938.

Ce volume réunit un ensemble de rapports sur la biochimie des protéides présentés au Congrès des sciences biologiques et médicales tenu à Francfort les 2 et 3 juin 1938. Il comprend dix-sept exposés sur des questions à l'ordre du jour dans le domaine de la biochimie des protéides, chaque mise au point étant suivie du résumé détaillé de la discussion à laquelle il a donné lieu en séance. C'est dire que l'on y trouve non seulement une série de chapitres écrits chacun par un spécialiste qualifié, mais aussi des réflexions très judicieuses formulées à leur propos par des chercheurs dont la compétence est connue de tous.

Il suffit de préciser le nom des auteurs et le titre des exposés pour que l'intérêt de cet ouvrage apparaisse clairement à tout biochimiste averti. En voici la liste : K. Félix. La structure des protéides, base de leur comportement physiologique, W. Dirscherl. Protéides et peptides physiologiquement actifs; protéohormones. H. Gremels. Influence des protéides sur l'action des médicaments. H. Bennhold. Les protéides sanguins, organes de transport. T. Wagner-Jauregg. Les protéides, constituants des enzymes. E. Abderhalden. Spécificité des protéides et ferments de défense. W. Weichardt. Protéidothérapie non spécifique. R. Prigge. Les protéides antigènes. R. Otto, Protéides, anaphylaxie et allergie. K. Laubheimer. Anticorps et divers constituants protéiques du sérum. K. Wetzell. Sur la désintoxication de NH_3 chez les végétaux. C. Schöpf. Synthèse des alcaloïdes à partir des acides aminés par les plantes. F. Laibach. Les constituants et les dérivés protéiques physiologiquement actifs chez les végétaux. H. Fink. La culture de levures riches en protéides. R. von Sengbusch. Végétaux cultivés riches en protéides : le lupin et le soja. W. Heupke. Les protéides dans l'alimentation de l'Homme. K. Zorn. Utilisation des acides aminés dans l'organisme animal.

Comme on le voit par cette énumération, quatre des plus importantes branches de l'étude des protéides — leur constitution, leur

métabolisme, leur rôle immunologique et leur valeur alimentaire — ont surtout préoccupé les organisateurs de la manifestation d'une si haute tenue scientifique à laquelle nous devons la publication de « Chimie et Physiologie des protéides ». Il faut savoir gré à R. Otto, K. Félix et F. Laibach d'avoir réuni les rapports présentés au Congrès de Francfort et leur discussion en un volume dans lequel chimistes et biochimistes seront trouver de nombreux enseignements.

J. ROCHE.

Handbuch der präparativen chemie. II. Organischer Teil, par le P^r L. VANINO, 3^e édition revue, 1 vol., 890 pages, 27 figures, 1937 ; Editeur Ferdinand Enke, Stuttgart ; broché, 45 R. M., relié 48 R. M. (Réduits de 25 0/0 pour l'étranger).

Cet ouvrage porte en sous-titre : « Aide-manuel pour le travail au laboratoire » et l'on peut dire que les chercheurs d'un laboratoire de chimie organique qui peuvent en disposer à portée de la main sont susceptibles de gagner beaucoup de temps. Le livre comprend, en effet, environ 1400 préparations de composés organiques : pour ceux fournis par l'Industrie, l'auteur n'a indiqué que les propriétés caractéristiques et des réactions d'identification ; pour les autres, c'est-à-dire les plus nombreux, une ou deux préparations choisies parmi celles qui fournissent les meilleurs rendements au départ de matières premières accessibles sont décrites avec suffisamment de détails pour qu'il soit inutile de se reporter aux mémoires originaux. Les références bibliographiques — beaucoup sont assez anciennes — sont cependant toujours mentionnées et au besoin, un schéma de l'appareillage rend le texte facilement compréhensible.

Ainsi conçu, le livre du P^r VANINO est le complément des manuels de débutants, tels que le DUPONT-FREUNDLER-MARQUIS, le FISCHER, l'ULLMANN, le GATTERMANN, etc. . . ; s'il fallait comparer son importance et son utilité, on le rapprocherait d'« Organic Syntheses ».

R. D.

ERRATUM

Bulletin de la Société chimique, 1939, 6.

Notice **SENDERENS**, p. 22, ligne 23 : au lieu de 1936, lire 1937.

L'ADSORPTION CHROMATOGRAPHIQUE

Conférence faite devant la Société chimique de France,
le 24 février 1939,

par M. Edgar LEDERER

INTRODUCTION.

L'adsorption chromatographique est une méthode inventée en 1906 par le botaniste russe M. Tswett pour la séparation des pigments de feuilles vertes. Elle est restée longtemps très peu connue, car Tswett lui-même et après lui Dhéré (1916), Palmer et Eckles (1913), Coward (1924) et d'autres l'ont employée seulement à séparer de petites quantités de pigments en solution pour des études spectrographiques (*). Mais Kuhn et Lederer ont montré en 1931 que l'on peut se servir de la méthode de Tswett pour séparer et obtenir à l'état pur, des quantités plus importantes de corps de propriétés très voisines, difficilement séparables autrement. Depuis, cette méthode a été appliquée par des centaines d'auteurs pour purifier, séparer et caractériser des composés colorés ou incolores ; il n'est actuellement aucun domaine de la chimie organique et biologique où cette méthode n'ait rendu des services. Il suffira de dire que la monographie de Zechmeister et Chohnoky « Die Chromatographische Adsorptionsmethode » parue en 1937 en est à sa deuxième édition et que l'index bibliographique contient à peu près 600 références (1). Une excellente monographie en langue française paraîtra bientôt (Willstaedt).

L'adsorption chromatographique ayant été surtout pratiquée au début par des biochimistes, c'est sur son application à l'analyse de pigments naturels, tels que caroténoïdes, chlorophylles et autres, que nous sommes le mieux renseignés. Vous entendrez donc ce soir beaucoup parler de ces corps, mais ceci à titre d'exemple et vous verrez bientôt que vous pouvez avec profit employer cette méthode dans le domaine qui vous est familier.

(*) En 1928-1929 encore Willstätter, ainsi que Schertz ont émis des doutes sérieux en ce qui concerne le succès de la méthode de Tswett pour l'obtention de pigments cristallisés.

(1) Nous nous sommes beaucoup servis de ce livre pour rédiger cette conférence.

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE.

Le principe de la méthode est très simple ; il consiste à remplir un tube en verre avec une poudre bien tassée et à filtrer sur la colonne d'absorbant ainsi formée, une solution des pigments à étudier. Les pigments seront adsorbés sous forme de zones colorées qui descendront plus ou moins lentement le long de la colonne au fur et à mesure de la filtration. La distance entre les zones augmente quand on lave la colonne avec des solvants appropriés (« développement du chromatogramme »). On sépare ensuite les zones en les découpant de la colonne et on élue les corps adsorbés.

Regardons maintenant de plus près la marche d'une adsorption. D'abord quelques mots sur les tubes. Les *tubes* employés varient de taille et de forme suivant la quantité d'adsorbant mise en œuvre. On peut se servir de tubes capillaires (Schöpf et Becker, Willstaedt) ou de simple tubes à essais étirés à un bout, ou de tubes à rodage qui permettent de sortir toute la colonne d'adsorbant par pression sur un bout. Pour des adsorptions en milieu aqueux, où la filtration est souvent lente, on prend un tube large et de faible hauteur (tel un buchner en verre ; Koschara). Pour des corps faiblement adsorbés on emploie de longs tubes (Heilbron et coll.). Quand les quantités à adsorber sont plus importantes on met en action plusieurs tubes à la fois (Zechmeister et Chohnoky) ou bien l'on construit de gros appareils, permettant de recevoir quelques kilos d'adsorbant (Winterstein et Schön) (*fig. 1 et 2*). Pour pouvoir effectuer des adsorptions à chaud, on peut entourer le premier tube d'un second tube, rempli d'eau chaude (Kuhn et Ströbele). Pour l'adsorption de corps fluorescents Karrer et Schöpp emploient des tubes prismatiques en quartz.

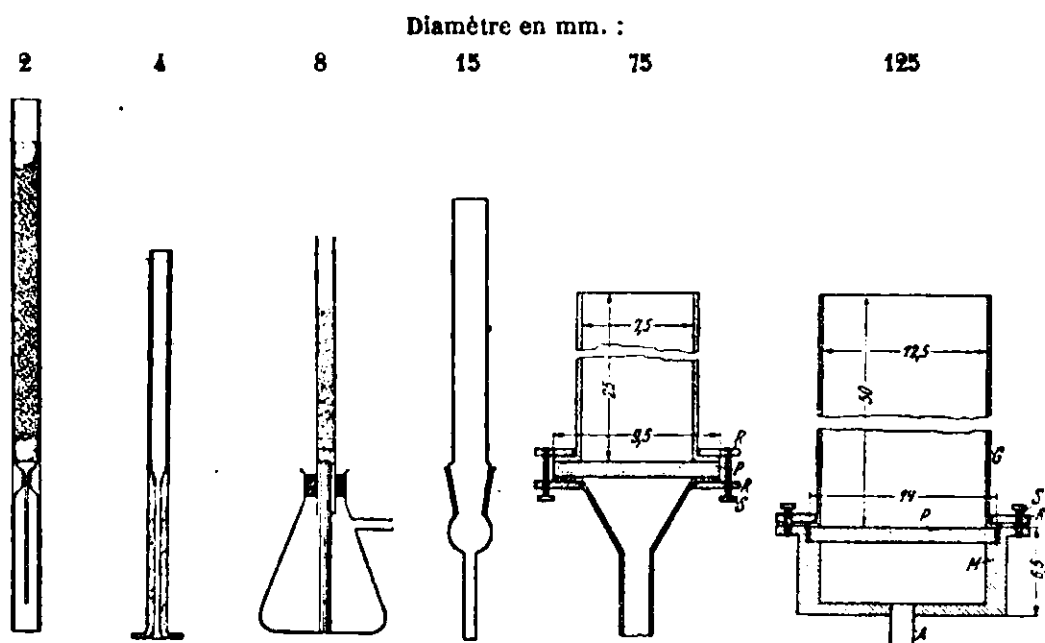


Fig. 1.

Tubes pour adsorption d'après Hesse, Becker et Schöpf, Willstaedt, Kuhn et Brockmann, Winterstein et Schön.

Les tubes étroits sont fermés au bout inférieur par un tampon de coton, les tubes plus larges par une plaque poreuse.

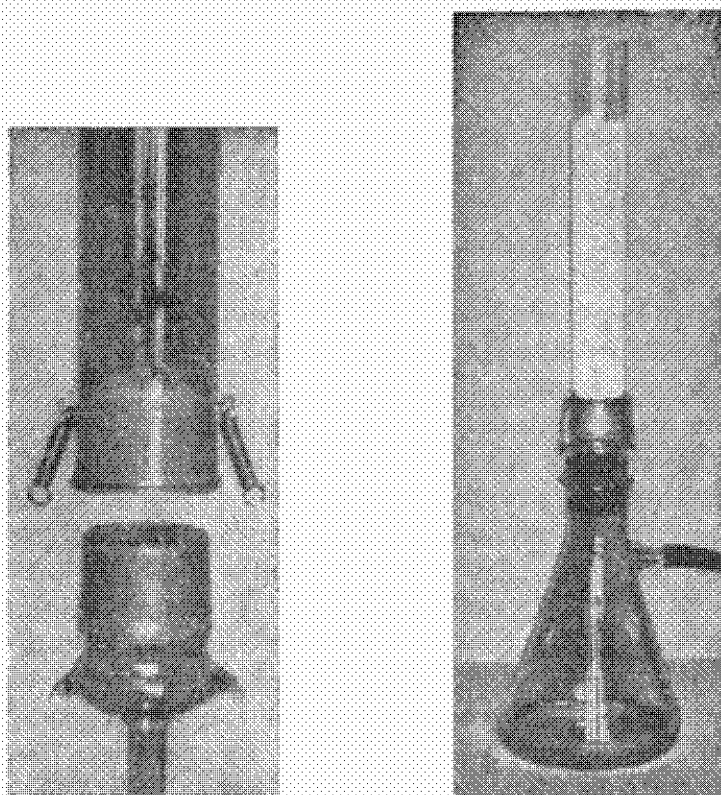


Fig. 2.

Tube pour adsorption d'après Zechmeister et Chohnoky.

La forme et la construction des tubes sont, du reste de moindre importance ; ce qui compte surtout, c'est la nature de l'*adsorbant*. En principe on peut se servir de n'importe quel corps finement divisé qui ne réagit pas avec le solvant employé. On se sert le plus souvent des oxydes et sels de métaux, tels que magnésie, alumine, oxyde ou hydroxyde de calcium, carbonate de calcium, kaolin, divers silicates, terres à foulon, franconite, talc, etc. ; mais aussi de sucre en poudre, d'inuline, de charbon et d'autres encore.

L'*adsorbant* doit être mis en œuvre sous forme d'une poudre fine, de grosseur de grains homogène (variant pour différents adsorbants de 1,5 à 10 μ). Plus le grain est fin, plus l'adsorption est intense. Cependant des poudres trop fines ralentissent la filtration. Diverses manipulations peuvent augmenter ou diminuer l'activité des adsorbants. Ruggli et Jensen activent par exemple l'alumine en la lavant trois fois avec de l'eau de robinet ; l'alumine se charge ainsi de petites quantités de chaux dont la présence augmente l'adsorption. Sannié a décrit une méthode d'activation de l'alumine par traitement à l'acide chlorhydrique (*). Il existe du reste sur le

(*) Heilbron et Phipers diminuent l'activité de l'alumine par lavage au méthanol suivi de dessiccation à l'air.

marché, des préparations spéciales pour chromatographie (Aluminiumoxyd nach Brockmanu et Fasertouerde nach Wislicenus de Merck ; alumine pour chromatographie de Prolabo). Pour la préparation de la magnésie, voir Strain.

Le plus souvent, des essais préliminaires sont nécessaires pour le choix d'un adsorbant ; mais on peut se laisser guider par certaines règles générales. Des corps basiques (oxydes de métaux) adsorbent les composés ayant des propriétés acides (groupes carboxyles, phénoliques, énoliques, hydroxyles) mais aussi les hydrocarbures très insaturés, des alcools et des éthers. Les adsorbants acides, au contraire (kaolin, franconite, talc) fixent mieux les corps basiques. Les adsorbants faibles (carbonates de calcium, sucres, etc.) sont indiqués pour l'adsorption de corps très insaturés et ayant de multiples fonctions chimiques et qui seraient fixés trop fortement sur d'autres adsorbants.

Quelquefois on essaie d'obtenir les propriétés adsorbantes voulues en employant des mélanges de deux adsorbants. C'est ainsi qu'un mélange de magnésie et de silice est très indiqué pour la séparation de caroténoides (Strain) et un mélange d'alumine et de charbon pour la séparation de l'ergostérol et du sitostérol (Lobert) (1). On peut aussi, pour la séparation d'un mélange très complexe, superposer dans une colonne des couches de divers adsorbants (par exemple de haut en bas) ; sucre en poudre, carbonate de calcium, alumine ; avec un extrait de feuilles vertes, les chlorophylles seront adsorbées sur le sucre, les xanthophylles sur le carbonate de calcium et les carotènes sur l'alumine.

Pour remplir un tube d'adsorbant, on le place sur une fiole à vide et introduit à l'extrémité inférieure un morceau de coton ou une plaque poreuse ; puis on verse l'adsorbant en petites quantités dans le tube et le tasse bien (avec un petit pilon en bois ou une baguette en verre, aplatie à un bout), tout en effectuant une légère succion. Pour remplir de larges tubes il est bon de faire une suspension de l'adsorbant dans un solvant approprié (l'éther de pétrole ou l'eau, par exemple) et de la verser dans le tube (Winterstein et Stein, Koschara). Remplir un tube est une opération délicate qui doit être effectuée avec soin.

Les quantités d'adsorbant à mettre en œuvre varient suivant la nature de l'adsorbant et des corps à séparer (Tableau I).

Le choix des *solvants* est le plus souvent indiqué par la solubilité des substances à adsorber. On évitera l'eau si possible et choisira un solvant organique. Pour des hydrocarbures on prendra l'éther de pétrole, le benzène, le sulfure de carbone ou le dichloréthane ; de même, si possible pour des corps hydroxylés. La présence de traces d'alcool dans ces solvants empêche souvent l'adsorption. Mais dans d'autres cas on peut même employer l'alcool ou l'acétone purs comme solvants (Kuhn et Ströbele pour des glucosides de nitriline).

(1) Zechmeister et Chohnoky varient le pouvoir adsorbant d'une colonne de carbonate de calcium en mélangeant dans des proportions différentes 2 marques de différente taille de grains.

L'adsorption en solution aqueuse a souvent des inconvénients. La filtration est lente; aussi a-t-on intérêt à prendre des tubes

TABLEAU I. — Quantités d'absorbants nécessaires pour fixer différents composés.

1 g. de	est absorbé par :
<i>Lutéine</i>	5000 g. d'alumine
<i>Carotène</i>	2000 g. d'alumine
<i>Chlorophylle</i>	1.000 g. de sucre
<i>Bufotaline</i>	60 g. d'alumine
<i>Anthracène</i>	50 g. d'alumine
<i>Cholestérol</i>	20 g. d'alumine

d'après Meyer.

larges et courts (Koschera). Puis il faut considérer la possibilité d'une dissolution partielle de l'adsorbant, soit au cours de l'adsorption, soit après l'élution. Koschera a étudié très en détail l'adsorption en phase aqueuse et a mis en évidence les différents facteurs dont il faut tenir compte. L'un des plus importants est le p_H de la solution; on peut souvent régler adsorption et élution par des changements du p_H . Des changements de 0,3 peuvent même intervertir l'ordre des zones sur la colonne. On peut quelquefois améliorer l'adsorption en ajoutant de l'alcool ou des sels neutres. Avant d'employer des terres acides, il faut s'assurer qu'elles ne contiennent pas trop d'acide libre provenant de la fabrication.

Pour commencer l'adsorption, on verse d'abord du solvant pur sur la colonne et fait un léger vide (2). On fait ensuite passer la solution des corps à étudier. La formation de zones distinctes indique une bonne adsorption. A la fin on « développe » la colonne, soit par le même solvant, soit par un autre qui fasse descendre les zones plus rapidement. On peut laver jusqu'à ce que les zones descendent dans le filtrat l'une après l'autre et les recueillir séparément. Steiger et Reichstein ont pu ainsi séparer des acétates de stéroïdes (dissous dans un mélange de benzène et de pentane) en lavant la colonne d'alumine successivement avec du pentane, du benzène, de l'éther absolu et de l'acétone (« Chromatogramme liquide »).

Quand on ne fait pas passer les zones dans le filtrat, on découpe la colonne mécaniquement et fait l'élution de chaque zone séparément. Pour éluer des corps à faible acidité ou basicité on se sert le plus souvent d'alcool ou de méthanol. Il suffit souvent d'une concentration de 10/0 d'alcool dans l'éther de pétrole pour éluer des hydrocarbures

(2) Quelques auteurs préfèrent l'application d'une pression sur le bouchon supérieur de la colonne, comme du reslé Tswett lui-même. Voir la description d'un appareil chez Sannié; Potts et Koch; Mark et Saito.

ou des alcools. Pour des corps acides, l'élution à partir de l'alumine s'effectue en présence soit d'acide acétique, soit d'alcali dilué. Pour des corps hydrosolubles, adsorbés sur des terres acides, la pyridine diluée (à 20/0) ou, mieux encore, la pyridine en présence d'acides, s'avère très efficace (Koschara). L'action des éluants s'explique le plus souvent par le fait qu'ils sont eux-mêmes fixés sur l'adsorbant, déplaçant et libérant ainsi les corps adsorbés antérieurement.

Quand on adsorbe sur le carbonate de calcium ou sur la chaux des corps difficiles à éluer et stables en solution acide, on dissout simplement l'adsorbat dans l'acide chlorhydrique dilué et reprend la substance ainsi libérée par un solvant approprié (Duschinsky et Lederer; Zechmeister et Chohnoky; Lederer et Glaser).

L'élution doit être répétée plusieurs fois; une partie des substances adsorbées reste souvent très fortement fixée sur l'adsorbant et ne peut plus en être détachée.

Tswett a déjà donné des *explications théoriques* de l'adsorption chromatographique. Prenons le cas d'un mélange de deux corps. La première couche, très mince, de la colonne est rapidement saturée en fixant celui des deux corps pour lesquels elle a plus d'affinité. Le deuxième corps passera à travers la première zone d'adsorbant et sera adsorbé en dessous. Au cours du lavage il y a équilibre de partage entre l'adsorbant et le solvant suivant l'isotherme d'adsorption. Une petite quantité des corps adsorbés passe en solution; elle est emportée plus bas et se fixe immédiatement en dessous. Le résultat en est un mouvement descendant de toute la zone. Ce mouvement aura une vitesse différente suivant l'affinité des corps adsorbés pour l'adsorbant et le solvant.

L'adsorption d'un corps déterminé sur la colonne ne dépend pas seulement de l'adsorbant et du solvant, mais aussi des autres corps en solution. La présence d'une grande quantité d'impuretés empêche souvent une adsorption efficace et augmente la vitesse du mouvement descendant sur la colonne. Des corps purs sont d'autre part, souvent fixés très fortement sur l'adsorbant (Koschara).

Il y a aussi, au cours de l'adsorption, un phénomène de déplacement d'un corps par un autre sur la surface de l'adsorbant. On peut le mettre en évidence en adsorbant d'abord un corps sur la colonne et en ajoutant ensuite un deuxième plus fortement adsorbé. Le premier corps sera chassé par celui-ci et sera adsorbé plus bas tandis que le deuxième prend la place du premier.

La position relative des zones d'adsorption de différents corps est le plus souvent la même pour des adsorbants ou des solvants différents. (Pour une exception voir Duschinsky et Lederer).

L'adsorption d'un mélange de 2 ou 3 corps ne se traduit pas toujours en une formation de plusieurs zones. On peut avoir une seule zone visible contenant plusieurs corps dans un certain ordre. Pour arriver à de bonnes séparations, il faut, dans ces cas, répéter plusieurs fois l'adsorption.

Quelquefois aussi un corps pur peut donner plusieurs zones; cela peut arriver quand l'adsorbant décompose le corps à adsorber (voir plus loin).

L'adsorption mixte peut souvent mieux servir pour identifier deux pigments que le point de fusion mixte (Zechmeister et Cholonky). Pour augmenter l'exactitude de cette épreuve, nous avons recommandé la « méthode des trois tubes » qui consiste à faire adsorber sur deux tubes des solutions des deux corps à comparer et sur le troisième un mélange de parties égales de ces deux solutions.

L'adsorption de corps incolores.

L'analyse chromatographique de *corps incolores* peut être souvent pratiquée avec le même succès que celle des pigments. La difficulté consiste ici à repérer les zones de fixation des corps.

Un moyen très simple consiste à transformer des corps incolores en *dérivés colorés*; Strain se sert des dinitrophénylhydrazones de cétones pour l'adsorption (voir aussi Drumm, Scarborough et Stewart). Mais quelquefois des dérivés colorés comme des picrates ou des trinitrobenzoates sont décomposés par l'adsorbant. Ceci a été observé par Plattner et Pfau pour le picrate de quelques hydrocarbures (azulènes), par Ochiai, Tsuda et Kitagawa pour le picrate d'un dérivé du sapogénol, par Newmann pour le picrate d'un chloro-méthyl-benzoanthracène.

Karrer et Schöpp, ainsi que Winterstein et Schön (aussi Grassmann et Lang) ont employé la *fluorescence* pour rendre visibles les zones adsorbées. L'emploi d'un tube de quartz n'est pas absolument nécessaire pour distinguer des corps ayant une assez forte fluorescence. Les séparations d'hydrocarbures polycycliques mentionnés plus bas ont été effectuées à l'aide de la fluorescence. Almasy a construit un appareil pour déterminer le spectre de fluorescence des zones sur la colonne elle-même.

Un autre moyen pour simplifier l'adsorption de corps incolores consiste à utiliser des *indicateurs*, qui se fixent sur la colonne à un endroit déterminé par rapport au corps à purifier. Brockmann se sert du « rouge d'indicateur 33 » (voir aussi le D. R. P. 659882 qui emploie du soudan) pour purifier la vitamine D de l'huile de foie de poissons. Il est souvent difficile de trouver un indicateur approprié, mais des impuretés colorées occasionnelles peuvent souvent remplir le même rôle. Par exemple, dans la purification de la folliculine, extraite de l'urine de jument gravide, l'indirubine qui se trouve dans l'extrait, est adsorbée près de la folliculine et peut servir comme indicateur (Duschinsky et Lederer). Dans leur étude sur la bufotaline (venin de crapaud) Wieland, Hesse et Hüttel se sont servis d'un pigment naturel présent dans l'extrait même, pour repérer la localisation du venin.

Un autre moyen consiste à se servir de *réactions colorées* qui permettent de distinguer ou de repérer les différents corps incolores. Ruggli et Jensen séparent des acides sulfoniques de naphthol en les adsorbant sur l'alumine en solution aqueuse. En développant à l'eau, les acides en question passent dans le filtrat l'un après l'autre et peuvent être décelés à l'aide d'une solution diazotée qui donne des colorants différents avec chacun des acides.

Une méthode analogue a été préconisée par Zechmeister, Cholnoky et Ujhelyi. Elle consiste à sortir la colonne de son tube et à y appliquer avec un pinceau un léger trait le long de la colonne avec un réactif qui donne des colorations diverses avec les composés adsorbés. Voici quelques exemples : Un mélange de benzdine et d' α -naphtylamine est adsorbé sur l'alumine (solvant benzène-éther de pétrole). Une solution aqueuse d'acide sulfanilique et de nitrite de sodium donne naissance à une couleur verte dans la partie supérieure de la colonne, en marquant ainsi la zone occupée par la benzdine, tandis que la zone de la naphtylamine se trouve plus bas ; ici on remarque une coloration rouge.

La séparation des naphthols α et β réussit avec le même réactif ; le naphthol α donne une coloration violette, le naphthol β , adsorbé au-dessus, une coloration orange. Une solution de fuchsine, décolorée à l'aide de l'acide sulfureux peut servir pour déceler l'endroit où se fixent des aldéhydes.

La vitamine A est adsorbée sur la partie supérieure d'une colonne de chaux et peut être repérée à l'aide du trichlorure d'antimoine (*fig. 3*).

Vitamine A + $SbCl_3$

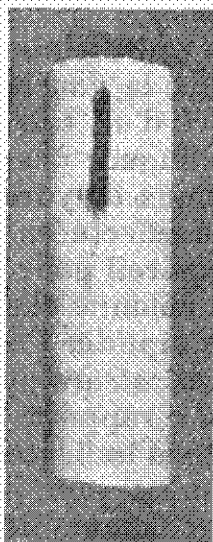


Fig. 3.

Illustrant la "Méthode au pinceau" de Zechmeister, Cholnoky et Ujhelyi.

Potts et Koch laissent s'écouler le réactif par une pipette le long d'une mince rigole tracée le long de la colonne.

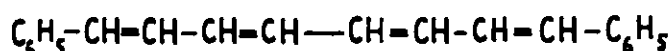
ADSORPTION ET CONSTITUTION CHIMIQUE.

Passons maintenant aux *applications* de la méthode. Je parlerai d'abord des *caroténoïdes*, car l'étude de ce groupe de pigments naturels a servi de point de départ à toute l'évolution de la méthode et a permis d'établir une série de *règles* sur les rapports

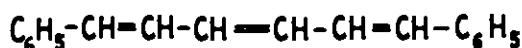
Quels sont les caractères chimiques qui distinguent ces 4 pigments ? C'est le nombre de doubles liaisons et de noyaux alicycliques, comme le montre le tableau suivant.

Pigment	F	F conjuguées	Noyaux	Bandes d'absorption (CS ₂)
Lycopène	13	11	0	548,507 mμ
Carotène γ	12	11	1	533,496 —
Carotène β	11	11	2	521,485 —
Carotène α	11	10	2	509,477 —

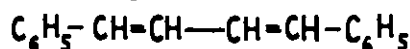
Les pigments se rangent sur la colonne d'après leur couleur ; le plus foncé (le lycopène) forme la zone supérieure, le plus clair (carotène α) la zone inférieure. Nous voyons donc que couleur et adsorption sont liées aux mêmes facteurs : nombre des doubles liaisons conjuguées et nombre et caractère des noyaux. C'est une règle générale, valable pour des corps analogues. La relation entre le nombre de doubles liaisons et l'adsorption a été confirmée par Winterstein et Schön dans leur étude sur l'adsorption de la série des diphenylpolyènes de Kuhn et Winterstein (*fig. 5*). Ces corps se rangent également sur la colonne suivant le nombre de doubles liaisons.



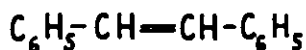
Diphényl-octatetraène.



Diphényl-hexatriène



Diphényl-butadiène.



Stilbène.



Diphényle.

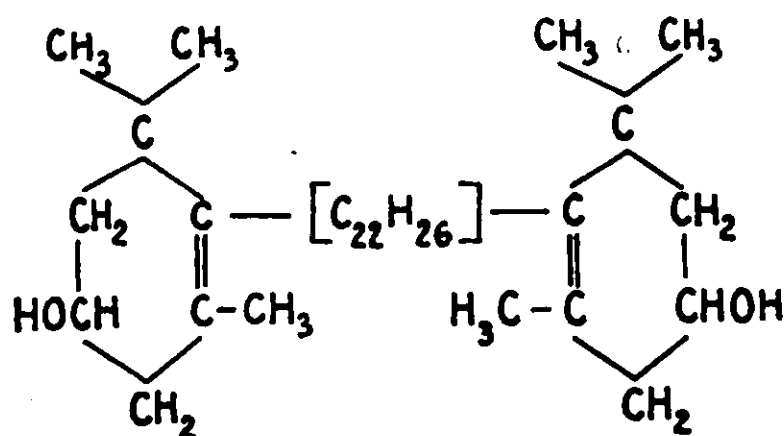
Les diphenylpolyènes de Kuhn et Winterstein.

Fig. 5

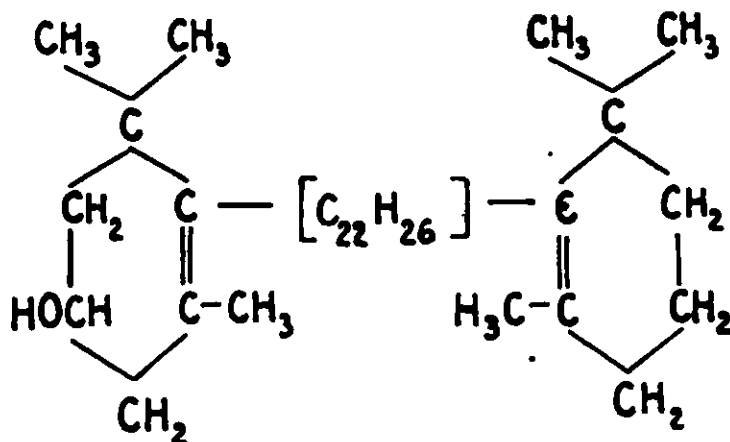
Le même phénomène s'observe d'après Ruggli et Jensen pour les colorants de la série de l'indolénine (voir *fig. 14*).

Groupes hydroxyles. — Les alcools sont toujours adsorbés plus fortement que les hydrocarbures correspondants. La cryptoxanthine C₄₀H₅₆O est adsorbée au-dessus du carotène β dont elle ne diffère que par son groupe hydroxyle ; la zéaxanthine qui contient un groupe hydroxyle de plus que la cryptoxanthine est mieux adsorbée que celle-ci et ainsi de suite (*fig. 6*). Plus nous introduisons de groupes hydroxyles, plus les forces adsorptives augmentent. Et nous trouverons sur une colonne de carbonate de calcium les xanthophylles dans l'ordre suivant :

Pigment	Formule	Groupements caractéristiques	
Fucoxanthine.....	$C_{40}H_{58}O_6$	4 -OH	2 CO
Pentaxanthine....	$C_{40}H_{56}O_5$	3 -OH	2 CO
Violaxanthine.....	$C_{40}H_{56}O_4$	3 -OH	1 CO (?)
Taraxanthine.....			
Anthraxanthine..	$C_{40}H_{56}O_3$	3 -OH	
Petaloxanthine....			
Flavoxanthine....			
Lycophylle	$C_{40}H_{56}O_2$	2 -OH	
Zeaxanthine			
Lutéine.....			
Rubixanthine.....	$C_{40}H_{54}O$	1 -OH	
Cryptoxanthine ...			



Zéaxanthine.



Cryptoxanthine.

Fig. 6

Nous verrons plus loin que la présence d'un groupe hydroxyle permet aussi de séparer des alcools incolores des hydrocarbures correspondants.

L'estérification des groupes hydroxyles diminue fortement l'affi-

nité pour des adsorbants ; les esters des xanthophyllés ne sont plus adsorbés sur le carbonate de calcium mais seulement sur les oxydes de métaux, comme les hydrocarbures.

Les groupes carbonyles non énoles ont une moindre affinité pour des adsorbants que les groupes hydroxyles. La rhodoxanthine $C_{40}H_{50}O_2$ qui a deux groupes cétoniques est moins fortement adsorbée que la zéaxanthine $C_{40}H_{58}O_2$ qui est plus saturée et a deux groupes hydroxyles. Pour la séparation de cétones et d'hydrocarbures dans la série des paraffines voir plus loin.

Des cétones énoles se comportent comme des groupes carboxyles ; elles sont fortement adsorbées sur des corps basiques (exemple : la tétracétone astacine).

Un groupe CO remplaçant une double liaison conjuguée peut augmenter l'affinité adsorptive (ex. zéaxanthine-capsanthine).

Isomérisation. — Gillam et collaborateurs avaient cru avoir constaté une isomérisation des carotènes α et β par contact avec une colonne d'alumine ; ils avaient isolé quelques isomères nouveaux différant des carotènes α et β par la position d'une double liaison. Mais Zechmeister et Tuszon ont montré qu'il s'agit d'une isomérisation spontanée que subissent les pigments en solution. L'adsorption n'est donc pas la cause de cette réaction, mais sert seulement à en reconnaître les effets.

Séréoisomères. — Quelquefois, la séparation de stéréoisomères est également possible par la méthode de Tswett. La séparation des *cis* et *trans* azobenzènes a été étudiée par plusieurs auteurs (Zechmeister, Frehden et Fischer-Jørgensen ; Cook). Winterstein et Stein ont effectué la séparation des bixines et des crocétines *cis* et *trans*.

Stoll et Hofmann ont séparé des épimères optiques (les *d*-isopropanol-amides des acides *d*- et *l*-isolysergiques).

Henderson et Rule ont adsorbé une solution racémique du *p*-phényl-bis-imino-camphre sur un adsorbant optiquement actif (le lactose) et ont observé une séparation partielle des isomères optiques. L'isomère *d*- est mieux adsorbé que son antipode.

APPLICATION DE LA MÉTHODE.

Passons maintenant en revue les principaux résultats obtenus par l'application de l'adsorption cinématographique, en suivant systématiquement les différents groupes de la chimie organique.

Composés aliphatiques.

La fraction insaponifiable des extraits de plantes contient souvent l'hentriacontane, une paraffine $C_{31}H_{64}$, accompagnée de petites quantités d'une cétone $C_{15}H_{31}.CO.C_{15}H_{31}$ (dipalmitone). La séparation de ces deux corps s'effectue par filtration sur une colonne d'alumine (solvant : éther de pétrole). L'hydrocarbure passe dans le filtrat, la cétone est retenue sur la colonne (Winterstein et Stein). De même on peut séparer la dipalmitylcétone du carbinol corres-

pendant (Strain). Thorbjarnarson et Drummond ont employé la méthode de Tswett pour isoler à partir de certaines huiles naturelles le squalène, hydrocarbure insaturé $C_{30}H_{50}$ et les alcools batyliques ($C_{21}H_{42}O_3$) et sélachylique ($C_{21}H_{40}O_3$).

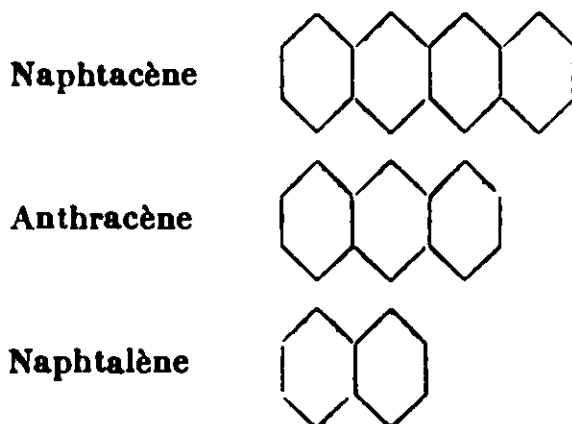
D'après Kondo, l'acide oléique est mieux adsorbé sur l'alumine que les acides saturés (palmitique ou stéarique). Ralston, Harwood et Pool ont séparé des nitriles d'acide valérique et laurique de quelques hydrocarbures. Willstaedt sépare des acides gras en les transformant en amides colorés (avec le *p*-amino-azobenzène par ex.).

L'adsorption chromatographique a été peu employée jusqu'ici dans la chimie des *sacres*. D'après Hayashi, on pourrait séparer le glucose et le saccharose par adsorption sur le charbon (solvant : alcool). (*) Mark et Saito ont montré que l'on peut fractionner l'acétylcellulose d'après la longueur de la chaîne des molécules (adsorbant : charbon ; solvant : acétone ; éluant : dioxane). La longueur des molécules est en relation avec la viscosité ; les fractions moins visqueuses sont adsorbées dans la partie supérieure de la colonne ; les fractions les plus visqueuses passent dans le filtrat. (Voir aussi Levi et Giera).

Mentionnons encore dans ce rapport la purification de l'acide ascorbique (vitamine C) sous forme de son dinitro-phénylhydrazone (Drumm, Scarborough et Stewart).

Composés aromatiques.

a) *Hydrocarbures*. — Le nombre des doubles liaisons conjuguées est ici aussi le facteur le plus important pour l'adsorption. Wintersstein et Vetter ont étudié le comportement de divers hydrocarbures polycycliques. L'affinité pour l'adsorbant (l'alumine) augmente avec le nombre de noyaux benzéniques. Nous trouvons de nouveaux les corps les plus colorés dans le haut de la colonne, par exemple de haut en bas :



(*) Tout récemment Reich (*C. R. Paris*, 1939, 208, 589, 748) a proposé de séparer des sucres par adsorption de leurs esters colorés obtenus avec $C_6H_5N=N-C_6H_4COCl$.

Les corps suivants sont faciles à séparer (*fig. 7*).

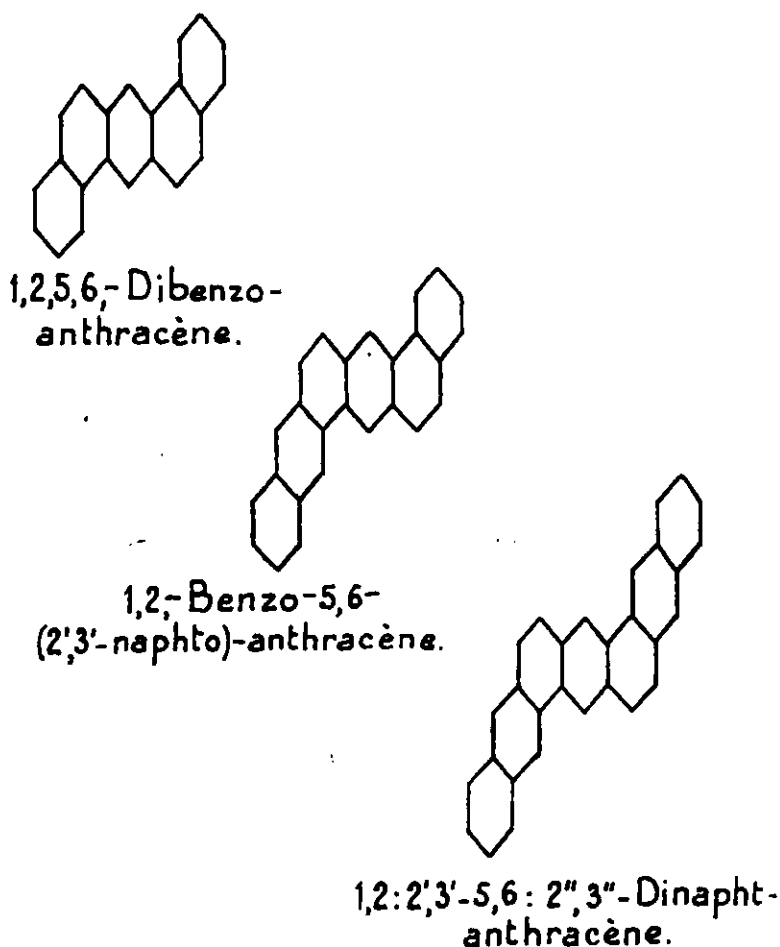


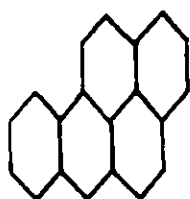
Fig. 7

Les quatre corps ci-dessous qui ont respectivement 7, 8, 9 et 10 doubles liaisons ne forment qu'une seule zone sur l'alumine ; la partie supérieure de cette zone contient le 1.2-benzopyrène et la partie inférieure le phénanthrène. Il faut répéter l'adsorption pour arriver à une bonne séparation (*fig. 8*).

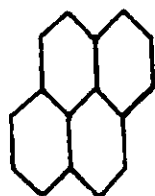
Parmi les hydrocarbures à trois ou plusieurs noyaux ce sont les dérivés de l'anthracène qui sont le mieux adsorbés. C'est ainsi que l'anthracène est mieux adsorbé que le phénanthrène, le naphtacène mieux que le chrysène. Ceci est dû à la plus grande réactivité des atomes de carbone en *méso* de l'anthracène. Une apposition d'un noyau benzénique en position angulaire affaiblit la réactivité des atomes de carbone en *méso* et en même temps l'adsorbabilité : le 2.3-benzoanthracène est mieux adsorbé que le 1.2.6.7-dibenzo-anthracène. Ici également le corps le plus foncé est le mieux adsorbé (*fig. 9*).

On atteint actuellement les limites de l'application de l'adsorption chromatographique pour des corps compliqués comme les suivants, que Winterstein et Vetter n'ont pas pu séparer (*fig. 10*). Mais on peut séparer les hydrocarbures de la figure 11.

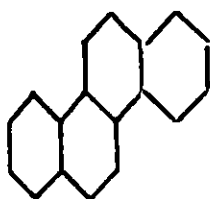
Le benzopyrène a attiré l'attention de nombreux chercheurs à



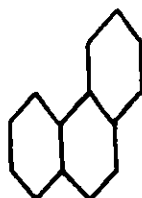
1,2, Benzopyrène



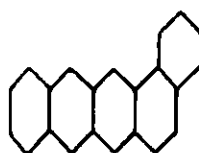
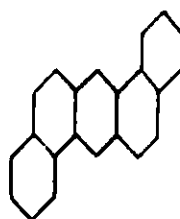
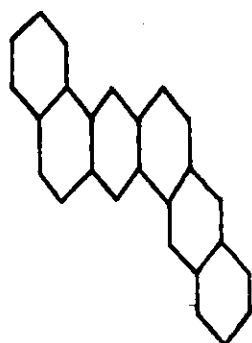
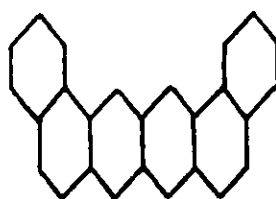
Pyrène.



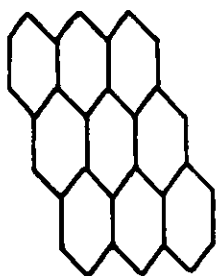
Chrysène.



Phenanthrène.

Fig. 8Naphtacène.
Rouge-orange.2,3 benzoanthracène.
Jaune.1,2,6,7 dibenzo-anthracène.
Incolore.*Fig. 9*1,2-benzo-5,6-(2',3'-naphto)
anthracène.1,2-benzo-6,7-(1',2'-naphto)
anthracène.*Fig. 10*

cause de son pouvoir cancérigène. Winterstein, Vetter et Schön en ont étudié la synthèse en purifiant les produits intermédiaires et le benzopyrène lui-même par adsorption (voir aussi Sannié ; Sannié et Poremsky). Windaus et Rennhak ont purifié par adsorption plusieurs dérivés de cet hydrocarbure (nitro-, acétylamino, acétylbenzopyrènes et autres).



Anthro-dianthrène

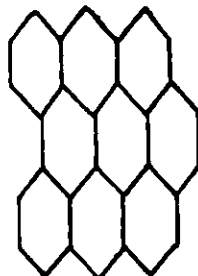
Anti-dipéri-dibenzo-
coronène.

Fig. 11

Fieser et collaborateurs ont purifié de nombreux dérivés du cholanthrène, de l'acéanthrène, du 1.2-benzoanthracène, 3.4-benzophénanthrène et autres. Rossner sépare sur l'alumine deux dinitro-méthylcholanthrènes isomères.

Wieland et Probst ont purifié le fluorène par adsorption répétée sur une colonne d'alumine de 1 m. de hauteur; on enlève ainsi le 9-méthylfluorène et obtient un fluorène n'ayant qu'une très faible fluorescence. Pour la séparation du 2-3-diméthylfluorène et du 2.3-diméthylfluorénone, voir Fujise.

Wieland, Ploetz et Indest ont séparé le triphénylméthane du triphénylcarbinol. L'hydrocarbure est peu adsorbé, l'alcool forme une zone fluorescente sur l'alumine.

Ruzicka et Hofmann ont purifié par adsorption des dérivés du dinaphtyléthane obtenus par déshydrogénation de triterpènes. Pour la purification des cumulènes, hydrocarbures colorés contenant plusieurs doubles liaisons cumulées ($=C=C=C=$) voir Kuhn et Wallenfels.

b) *Phénols*, — Karrer et Nielsen séparent les trois nitrophénols par adsorption sur l'alumine ou sur le carbonate de calcium. Le composé para est adsorbé en haut, le méta en dessous et le composé ortho en bas de la colonne.

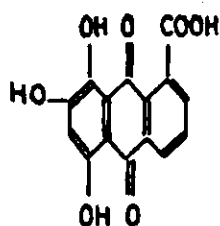
John, Dietzel et Günther ont purifié le monocétyle de la durohydroquinone par adsorption sur l'alumine (solvant benzène); le diacétyle passe dans le filtrat. (Voir aussi Werder, Moll et Jung.)

Les phénols simples (phénol, pyrocatechol, résorcinol, etc.) forment d'après Grassmann et Lang des zones fluorescentes sur l'alumine ou la magnésie.

Pour la purification de cumarines naturelles voir Späth et Kainrath.

c) *Quinones*. — Plusieurs pigments naturels sont dérivés de la naphthoquinone et de l'anthraquinone. Brockmann a séparé l'alcannine, $C_{16}H_{16}O_5$, de l'alcannane, $C_{16}H_{18}O_4$, qui l'accompagne dans la proportion de 1 pour 2000 seulement (fig. 13). (Pour le phtlocol $C_{11}H_8O_3$ voir Wagner-Jauregg.) Kôgl et Deijs ont séparé le boletol et l'isoboletol sur l'alumine (solvant alcool, élution par la potasse à 1 0/0). Ces deux isomères ne diffèrent que par la posi-

tion d'un groupe hydroxyle (fig. 12). Les dérivés de l'anthraquinone qui se trouvent dans la chrysarobine et la rhubarbe (émodyne, chrysophanol, etc.) peuvent être fractionnés par adsorption sur le carbonate de calcium (Lederer) (*).



Boletol et Isoboletol.

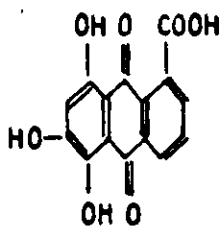
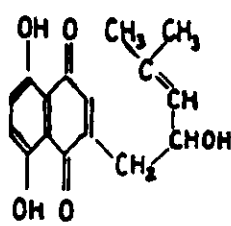
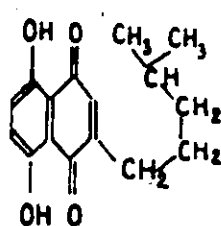


Fig. 12



Alcannine.



Alcannane.

Fig. 13

d) *Amines*. — Les nitranilines sont adsorbées sur la chaux dans le même ordre que les nitrophénols correspondants (Karrer et Nielsen). Kuhn et Ströbele purifient l'*o*-nitraniline et une nitroxyldine en filtrant une solution benzénique à chaud sur une colonne d'alumine. Les impuretés sont adsorbées par la colonne, les amines passent à l'état pur dans le filtrat. Nombreux autres produits intermédiaires de la synthèse de flavines (dérivés de la diméthylnitroaniline et autres) ont été purifiés par adsorption. (Karrer et Strong; Kuhn, Desnuelle et Weygand; Kuhn, Vetter et Rzeppa.)

e) *Colorants synthétiques*. — Ruggli et Jensen ont introduit l'adsorption chromatographique dans l'étude et l'analyse des colorants synthétiques. Ils les adsorbent sur l'alumine en milieux aqueux.

1) *Colorants basiques*. — (Dérivés du triphénylméthane, de l'oxazine, thiazine et phénazine, sans groupement sulfonique). Le tableau suivant montre les colorants groupés suivant leur affinité adsorptive; les colorants d'une même colonne ne diffèrent que très peu et sont difficiles à séparer.

Adsorption forte

Bleu victoria

Bleu de méthylène
PatentphosphblauViolet cristallisé
Fuchsine G
Safranine

Adsorption faible

Vert brillant
Vert de malachite

Auramine

Il y a dans cette série un rapport entre le poids moléculaire et l'adsorption. Le dérivé du diphenyl-naphtylméthane (bleu victoria) est le mieux adsorbé, puis suivent les dérivés du triphénylméthane, ensuite ceux du diphenylméthane. Il n'y a pas de rapport entre solubilité et adsorption (par ex. : bleu de méthylène, facilement soluble, fortement adsorbé).

Ruggli et Jensen ont séparé en leurs composants 32 des 36 mélanges binaires possibles de ces 9 colorants. On peut aussi séparer des mélanges de 3 ou même 4 de ces colorants en leurs composants.

(*) Pour l'analyse de drogues contenant des dérivés de l'anthraquinone, voir Ernst et Weiner.

2) *Groupe de l'éosine*. — Le tableau suivant montre que l'adsorption est en relation avec le nombre et la nature des atomes d'halogène. Les colorants les mieux adsorbés sont en même temps les plus foncés et les plus chargés d'halogène. (Fig. 13 bis, tube de droite).

Adsorption forte		Adsorption faible	
Rose bengale (4 J, 2 Cl)	Erythrosine (4 J)	Eosine (4 Br)	Fluorescéine (—)
	Phloxine (4 Br, 4 Cl)	Sprit-éosine (4 Br)	

3) *Indocyanines*. — Nous avons indiqué plus haut que l'adsorption dépend ici également du nombre des doubles-liaisons conjuguées (fig. 14).

4) Pour les *colorants azoïques* c'est le nombre de groupements $-N=N-$ qui régit en premier lieu le degré d'adsorption. Ruggli et Jensen ont séparé de nombreux mélanges binaires et ternaires de ces corps (fig. 13 bis).

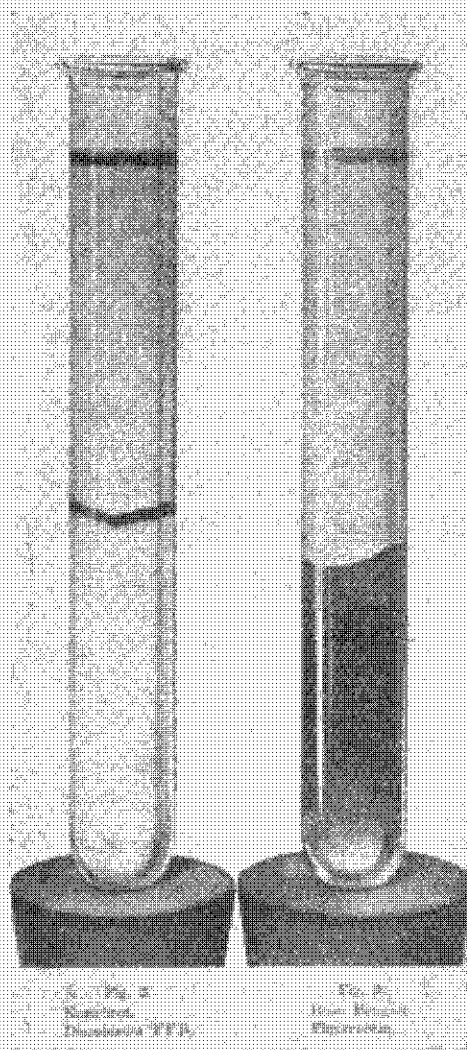


Fig. 13 bis.

Le tube de gauche représente la séparation du rouge congo et de diaminose FFB ; celui de droite la séparation de rose bengale et de fluorescéine ; dans ce dernier cas, une petite quantité d'impureté est fixée sur le haut de la colonne.

5) Dérivés de la *benzidine ortho et méta*. Des dérivés de la *m*-benzidine sont mieux adsorbés sur l'alumine que les dérivés de l'*o*-benzidine, bien que les derniers se fixent mieux sur la fibre textile.

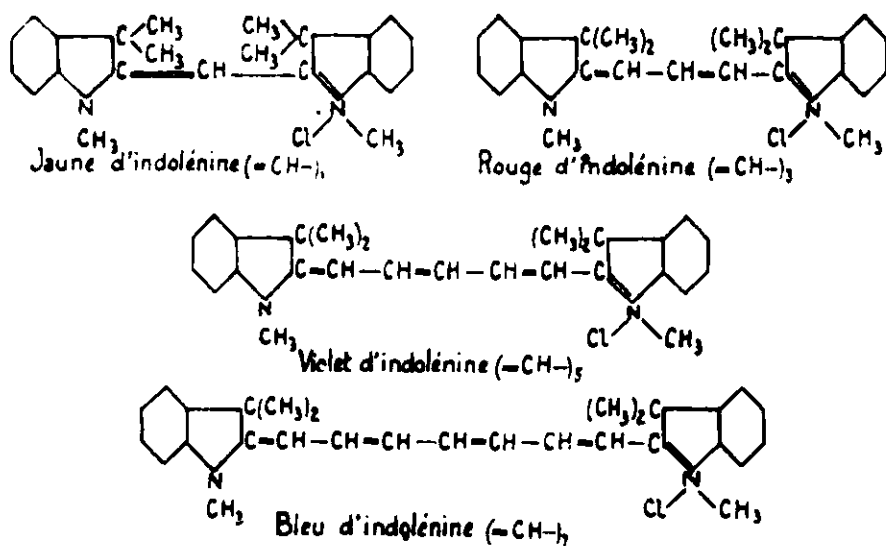


Fig. 14

6) Des colorants acides (contenant des groupes sulfoniques ou nitriques, dérivés de la pyrazolone et autres) sont également bien adsorbés sur l'alumine et des mélanges binaires peuvent souvent être séparés en leurs composants.

La comparaison de l'adsorption des colorants avec la vitesse de diffusion dans la gélatine montre quelquefois une corrélation en ce sens que des colorants à diffusion lente sont mieux adsorbés.

Chovin a séparé par adsorption les isomères jaunes et rouges du « Colorant de Kugel ».

Composés alicycliques.

a) *Terpènes*. — Winterstein et Stein ont séparé le géraniol, $C_{10}H_{18}O$, et le limonène, $C_{10}H_{16}$; comme il fallait s'y attendre, l'hydrocarbure passe dans le filtrat tandis que l'alcool est adsorbé sur l'alumine. Une séparation analogue peut être effectuée avec le cinéol, $C_{10}H_{18}O$, et le limonène (*fig. 15*); ainsi qu'avec les triterpènes oléanol ($C_{29}H_{47}OH$) et oléanylène ($C_{29}H_{46}$). Ochiai et collaborateurs ont purifié par adsorption des sapogénols.

Carlsohn et Müller ont étudié le fractionnement de différentes huiles étherées sur des terres de blanchiment. Des terres trop actives peuvent entrer en réaction avec les composants les moins stables de ces huiles. Pour la purification des azulènes, hydrocarbures colorés, voir Pfau et Plattner, ainsi que Willstaedt.

b) *Caroténoides*. — Nous avons déjà parlé plus haut de quelques utilisations de l'adsorption chromatographique dans ce domaine; il suffira de dire que le nombre des caroténoïdes connus à l'état pur est passé depuis 1931 (l'introduction de la méthode de Tswett) de

5 ou 6 à une quarantaine (voir les monographies consacrées à ce sujet : Lederer, Willstaedt et surtout Zechmeister).

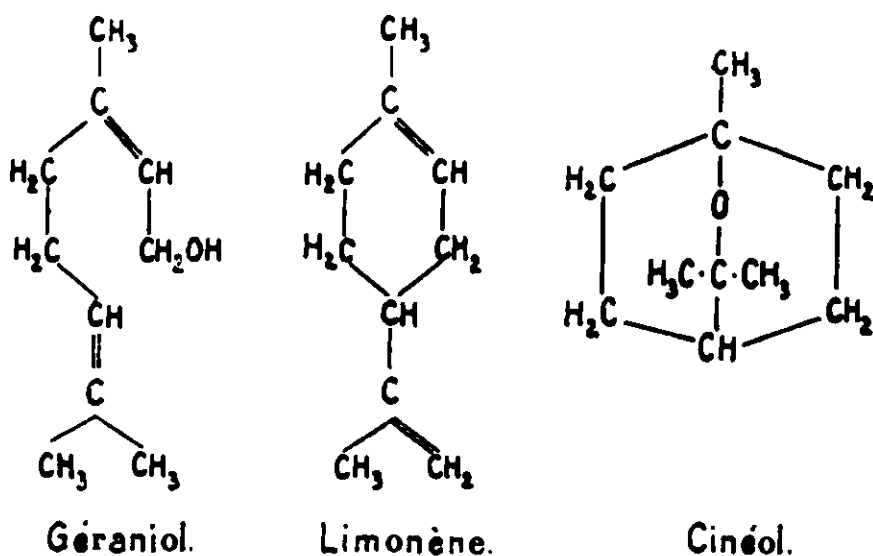


Fig. 15

c) *Stérols et stéroïdes*. — Diels et Rickert ont purifié par adsorption sur l'alumine l'hydrocarbure $C_{18}H_{16}$ obtenu par dégradation du cholestérol.

Les stérols sont bien adsorbés sur l'alumine et se fixent suivant le nombre de doubles-liaisons. Winterstein et Stein, Karrer et Nielsen ont étudié l'adsorption d'un mélange d'ergostérol (8 F) et de cholestérol (1 F) (fig. 16). Par des adsorptions répétées on peut obtenir l'ergostérol pur. Windaus et Stangé ont isolé par adsorption de l'ergostérol à partir du cholestérol du jaune d'œuf. Lobert a mis au point une méthode de séparation de l'ergostérol et du sitostérol par adsorption sur un mélange d'alumine et de 10 0/0 de charbon. Nombreux sont les travaux dans lesquels l'isolement et la purification des stérols ont été entrepris par adsorption (cryptostérol : Wieland, Pasedach et Ballauf; tritistérol : Karrer et Salomon; stérols de l'huile de germe de riz : Todd, Bergel, Waldmann et Work; lanostérol : Dorée et Petrow; lumistérol : Windaus, Deppe et Wunderlich, etc.).

Les deux acides choléniques isomères obtenus par déshydratation de l'acide 6-oxy-allochoianique peuvent être fractionnés par adsorption sur l'alumine (solvant alcool) : Wieland, Kraus, Keller et Ottawa).

Les *hormones sexuelles* et les *hormones de la surrénale*, dérivés de stérols se prêtent également à la purification par adsorption. Duschinsky et Lederer ont séparé la folliculine et l'équilénine, deux hormones présentes dans un extrait d'urine de jument gravide. L'équilénine avec 5 doubles liaisons est mieux adsorbée que la folliculine qui n'en a que trois. L'indirubine, pigment rouge de l'extrait brut sert ici d'indicateur pour le repérage des zones (fig. 17).

Hirschmann et Wintersteiner ont suivi la même méthode pour la purification du β -oestradiol. Serini et Logemann ont séparé la dihydroéquillénine ($C_{18}H_{20}O_2$) de l'isooestradiol ($C_{18}H_{24}O_2$); ces deux

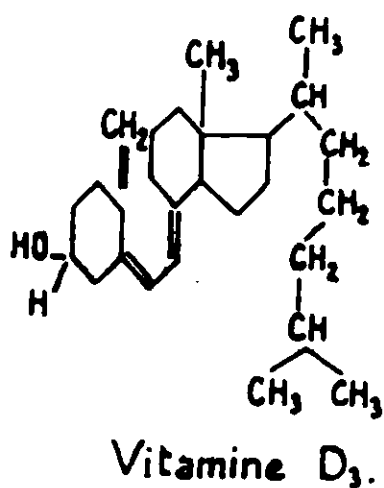
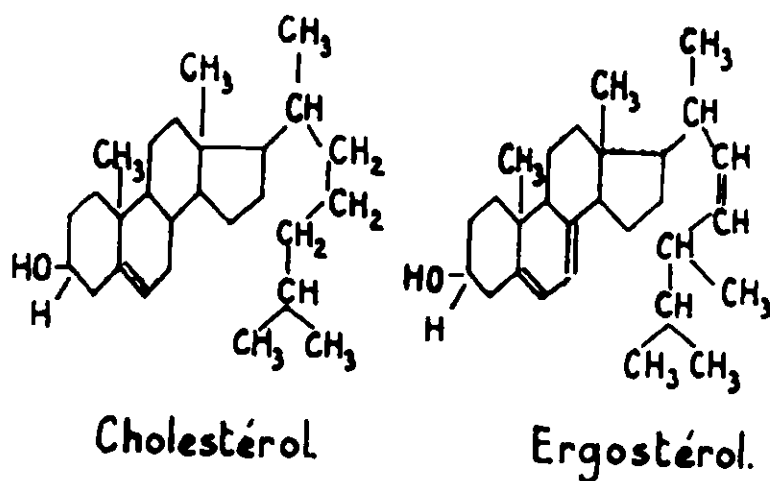


Fig. 16

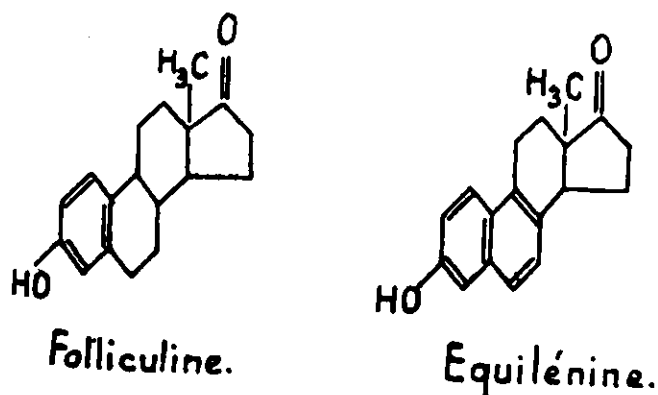
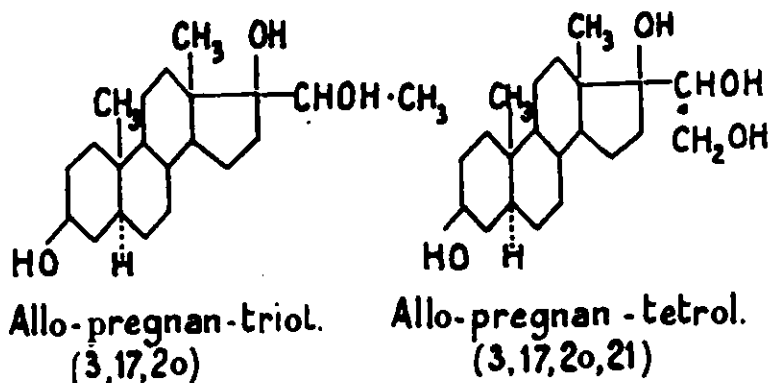


Fig. 17

produits se forment par traitement de la dihydro-équiline par le nickel de Raney en présence d'hydrogène. Pour la séparation des produits d'hydrogénation de la pregnandione voir Butenandt et Müller. Steiger et Reichstein emploient fréquemment l'adsorption chromatographique pour la purification des nombreux corps isolés à partir de la surrénale; des lavages successifs de la colonne par différents solvants permettent de recueillir dans le filtrat des fractions différentes. *Fig. 18* (Pour d'autres séparations dans ce domaine voir Ruzicka, Hofmann et Mehl Dahl.)



Séparation par Chromatogramme liquide, d'après Steiger et Reichstein.

Fig. 18

L'irradiation de stérols non saturés peut produire des *vitamines antirachitiques* (D); dans ces composés le noyau insaturé B des stérols s'est ouvert avec formation de trois doubles liaisons conjuguées. Windaus, Schenk et Werder ont purifié la vitamine D₃, obtenue par irradiation du 7-déhydrocholestérol, en l'adsorbant sur l'alumine sous forme de son dinitro-benzoate (*fig. 16*). Brockmann (2) a isolé la même vitamine à partir des huiles de foie de thon et de flétan. L'adsorption s'effectue en présence d'un colorant rouge (« indicatorrot 33 ») servant d'indicateur. On s'en débarrasse après l'élution en agitant avec de la potasse alcoolique la solution de la vitamine dans l'éther de pétrole. Après deux adsorptions de la vitamine sous forme d'alcool libre, on fait suivre une adsorption du dinitro-benzoate de la vitamine. Wolff sépare les vitamines A et D à l'aide d'une terre acide (« Montanaerde »). La vitamine A est adsorbée, la vitamine D passe dans le filtrat.

Composés hétérocycliques.

a) *Dérivés du pyrrol.* — Fischer emploie souvent l'analyse chromatographique pour purifier des *porphyrines* et leurs dérivés. Il se sert de talc comme adsorbant, d'éther comme solvant et d'un mélange d'éther et de pyridiole comme éluant. On peut aussi adsorber des porphyrines sur l'alumine à partir de solutions aqueuses faiblement acides. Fischer et Hasenkamp ainsi que Rimington ont séparé les coproporphyrines et les uroporphyrines de la série I et

III. Ces deux séries ne diffèrent que par la position des chaînes latérales (*fig. 19*).

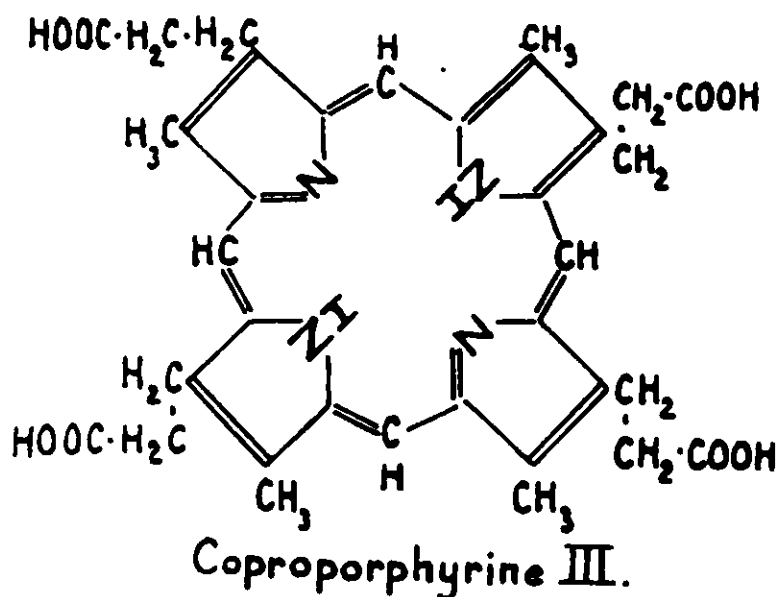
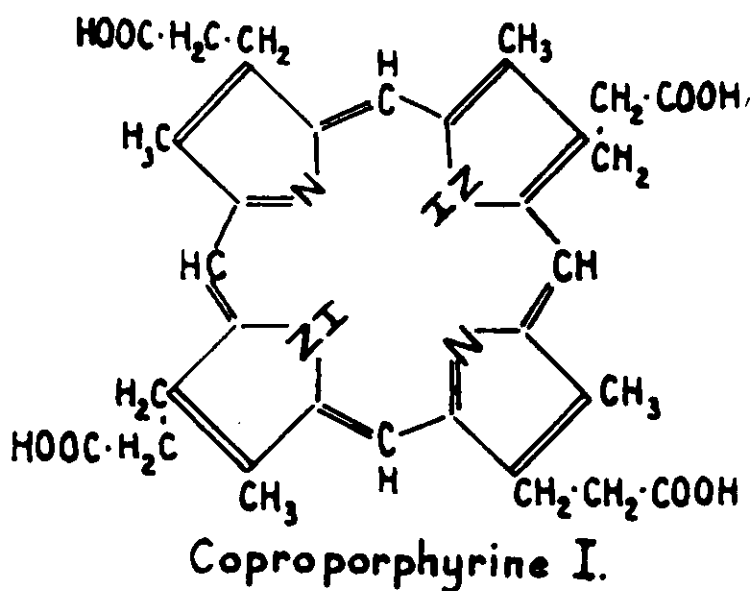


Fig. 19

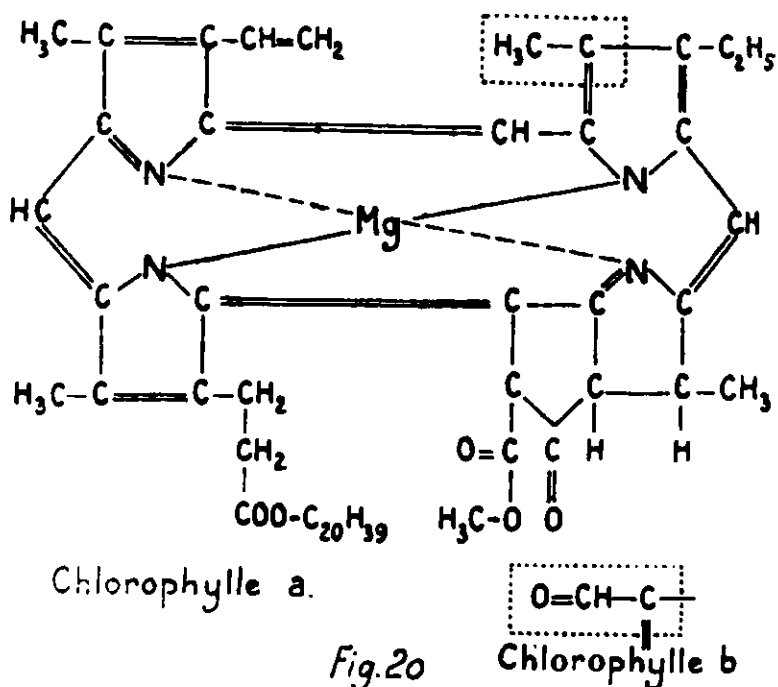
Fink adsorbe les porphyrines sur un mélange de coton et d'amiante.

Fischer et Herlié ont étudié les produits d'irradiation de l'étioporphyrine. Ils obtiennent sur une colonne d'alumine six zones de couleur différente, dont trois ont fourni des corps cristallisés. Dans quelques-uns de ces corps le noyau porphyrique a été rompu, avec formation de bilines.

Siedel a séparé les produits d'oxydation du mésobilirubinogène, la mésobilirhodine et la mésobilivioline; ils forment deux zones distinctes sur le talc. Pour d'autres applications de la méthode de

Tswett dans la chimie des porphyrines bilines et corps analogues voir Fischer avec ses collaborateurs : Bauer, Hofmann, Helberger et Reinecke ; ainsi que Cook et Linstead. La même méthode sert également pour isoler des porphyrines et bilines à partir de matières biologiques. (Porphyrines de l'urine et de fèces : Fink, Waldenström ; séparation de la bilirubine et des caroténoïdes du sérum : Süllmann, Szecsenyi-Nagy et Verzár).

Tswett avait effectué le premier la séparation des *chlorophylles a* et *b* par adsorption. Ses observations spectroscopiques furent confirmées par Willstätter et Isler qui ont attiré l'attention sur une allomérisation possible des chlorophylles par contact avec les adsorbants, (voir aussi Dhéré et Raffy). Winterstein et Stein ont montré en effet que les chlorophylles sont partiellement décomposés par adsorption sur l'alumine ou sur le carbonate de calcium, mais restent intactes sur le sucre en poudre (voir aussi Zscheile) ; la séparation des deux chlorophylles s'effectue facilement sur cet adsorbant ; la chlorophylle *b*, la mieux adsorbée porte d'après Fischer, un groupe $-CHO$ à l'endroit où la chlorophylle *a* n'a qu'un groupe CH_3 (*fig. 20*). Récemment, Spoehr recommande l'inuline pour la séparation des chlorophylles et en décrit la préparation.



Fischer et Hasenkamp ont isolé par adsorption la « bactériophéophytine » des bactéries de pourpres : ils ont également séparé le phéophorbide *a* du dihydro-phéophorbide *a*. Pour d'autres purifications dans ce domaine voir Fischer avec ses collaborateurs : Lantsch, Lin, Medick et Spielberger et autres).

Barkan et Schales ont isolé par adsorption une *hémine c* hydro-soluble. (Voir aussi Schales.)

b) *Dérivés de l'indol*. — Kögl, Haagen-Smit et Erxleben ont purifié leur hétéro-auxine naturelle (acide β -indolylacétique) par adsorption sur du carbonate de calcium ; la zone de l'hétéroauxine

a été repérée à l'aide d'une réaction colorée avec le chlorure de fer (*fig. 21*).

L'indirubine, colorant de l'urine est adsorbée sur la chaux et sur l'alumine (Duschinsky et Lederer; Musajo). Nous avons déjà parlé plus haut des colorants de la série des indolénines, qui sont adsorbés suivant le nombre des doubles liaisons conjuguée (Ruggli et Jensen).

Wintersteio et Vetter ont décelé 6 0/0 de carbazole dans une préparation d'anthracène pur et le 1.2-benzocarbazole dans du chrysène pure (*fig. 21*).

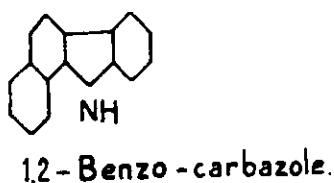
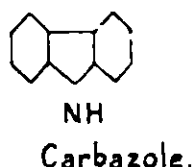
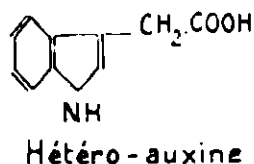
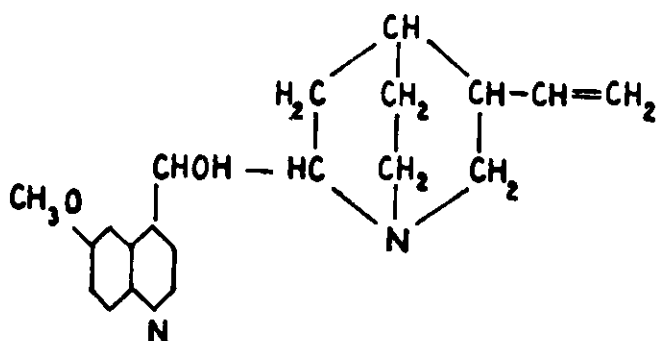


Fig. 21

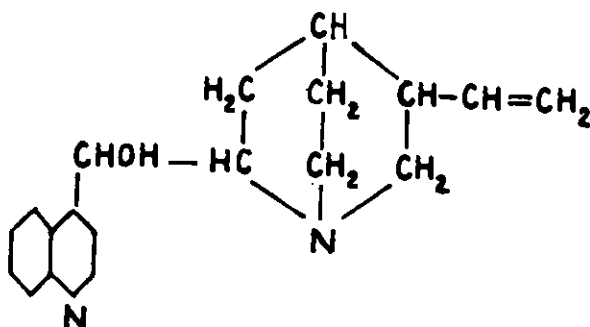
Alcaloïdes.

On peut pratiquer l'adsorption soit avec des sels d'alcaloïdes en solution aqueuse, soit avec des solutions de bases libres dans un solvant organique. Kondo a indiqué la possibilité de séparer des corps simples comme la pyridine et la picoline, la quinoléine et la 8-oxy-quinoléine, le pyramidon et le véronal. Fink concentre par adsorption sur un mélange d'amiante et de kaolin des solutions de cinchonine et de strychnine diluées au millionième. Karrer et Nielson séparent la quinine et la cinchonine en adsorbant les bases libres (dans CHCl_3 -benzène) sur de la floridine (*fig. 22*). Kondo a effectué des séparations de morphine et thébaïne, de codéine et thébaïne, de narcotine et thébaïne. Wieland et Horner purifient par adsorption sur l'alumine différents produits de dégradation de la vomécidine. Wieland, Konz et Sonderhoff ont purifié sous forme de son reineckate la toxiférine, nouvelle base obtenue à partir du curare. Späth, Schlemmer, Schenk et Gempp ont isolé l'oxysanguinarine ($\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$) par adsorption d'un extrait brut de ce corps dissous dans le chloroforme.

L'ergot contient un mélange de plusieurs alcaloïdes que l'on peut fractionner par adsorption sur le lactose ou sur l'alumine. On peut ainsi séparer les isomères ergotamine et ergotaminine ($C_{33}H_{35}O_5N_5$) et ergotoxine et ergotinine ($C_{35}H_{39}O_5N$). (Sandoz.)



Quinine.



Cinchonine.

Fig. 22

Pigments naturels divers.

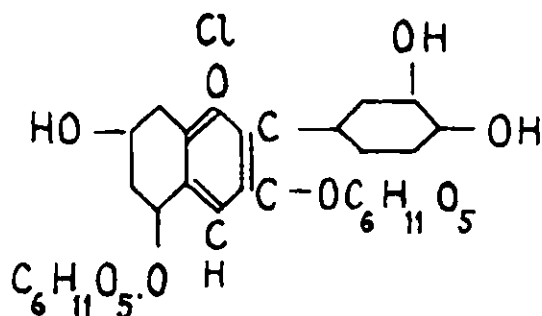
L'adsorption des *anthocyanes* présente quelques difficultés; des pigments purs peuvent donner plusieurs zones par suite d'une réaction de l'alumine avec les pigments (transformation en bétaine phénolique et base libre carbinolique). Karrer et Strong ont néanmoins séparé le chlorure de cyanine du chlorure de paeonine; ce dernier, un éther méthylique de la cyanine, est moins bien adsorbé que le phénol libre (*fig. 23*). Karrer et Weber ont montré par adsorption de l'albéine sur le plâtre que ce colorant est un mélange de delphinidine et des éthers mono- et diméthyliques.

(Pour d'autres adsorptions dans le domaine des anthocyanes voir Ainley et Robinson; Price et Robinson.)

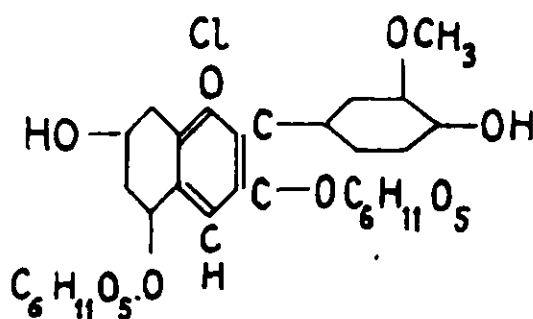
Les *flavines*, pigments jaunes et hydrosolubles sont bien adsorbés sur des terres acides (Koschara); leurs acétates sont solubles dans le benzène et l'éther acétique, ce qui facilite leur purification par adsorption sur l'alumine (Kuhn et Kaltschmitt; Heilbron, Parry et Phipers).

Les *ptérines*, également hydrosolubles, sont des dérivés pu-

riques; la plupart de ces pigments ne cristallisent pas; l'adsorption peut servir pour contrôler leur pureté et pour les identifier (Schöpf et Becker). Becker et Schöpf ont mis au point la microchromatographie de ces pigments, qui permet d'analyser des quantités de quelques γ . (Voir aussi Koschara).



Chlorhydrate de cyanine.



Chlorhydrate de péonine.

Fig. 23.

Brockmann et Haase ont purifié par adsorption la *dracorubine*, $C_{32}H_{24}O_5$, pigment végétal utilisé dans la fabrication de laques; un deuxième pigment l'accompagne, mieux adsorbé et appelé dracocarmin.

(Voir aussi la purification de la rottlerine ($C_{30}H_{28}O_8$), pigment du « Camala » Brockmann et Maier.)

L'adsorption rend possible la séparation de différents pigments d'oursins; le *spinochrome* $C_{12}H_{10}O_8$ est mieux adsorbé sur le carbonate de calcium que l'*échinochrome* $C_{12}H_{10}O_7$ qui contient un groupe hydroxyle de moins (Lederer et Glaser). L'*échinochrome* méthylé est beaucoup moins bien adsorbé que l'*échinochrome* libre.

Vitamines.

La méthode de Tswett a été utilisée pour la purification de la plupart des vitamines. Nous en avons déjà parlé un peu plus haut.

Vitamine A. — L'isolement à l'état pur est effectué par adsorption sur l'alumine ou la chaux (Karrer, Morf et Schöpp) ou sur la norite ou la magnésie (Holmes, Cassidy, Manly et Hartzler). La séparation des carotènes et de la vitamine A est facile : les premiers passent dans le filtrat de l'alumine tandis que la dernière est adsorbée (Karrer et Schöpp); pour la séparation de la vitamine A des xanthophylles on emploie le carbonate de calcium, qui ne retient que les xanthophylles. Gillam, Heilbron, Jones et Lederer n'ont pas pu séparer les vitamines A₁ et A₂ (fig. 24).

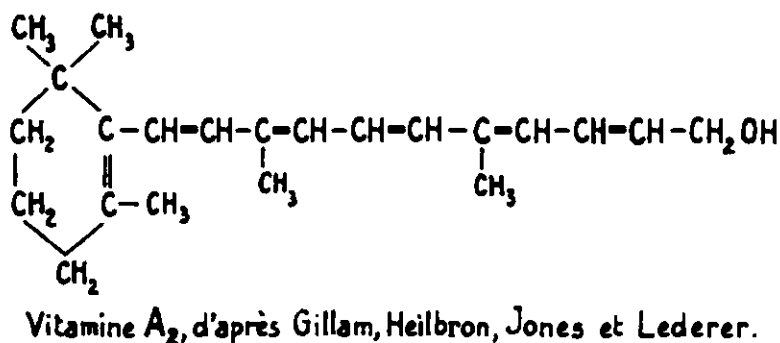
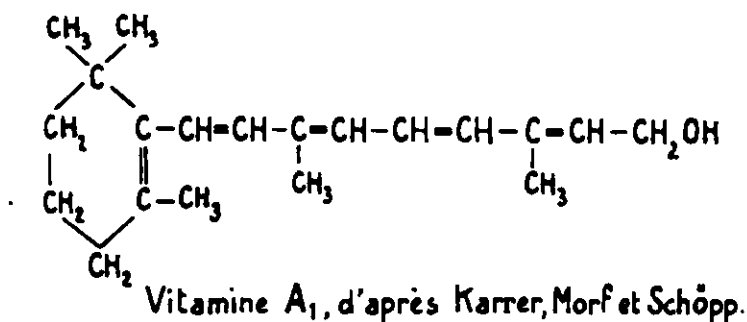


Fig. 24

Castle, Gillam, Heilbron et Thompson ont constaté qu'il se forme des produits colorés au cours de l'adsorption de la vitamine A sur l'alumine. Holmes et Corbet ont étudié l'influence de différents adsorbants sur la vitamine A.

Batty, Burawoy, Harper, Heilbron et Jones ont purifié par adsorption des produits d'oxydation de la vitamine A. Voir aussi Euler, Karrer et Solmssen, Karrer, Ruegger et Geiger pour la purification des apocarotinals et apocaroténols.

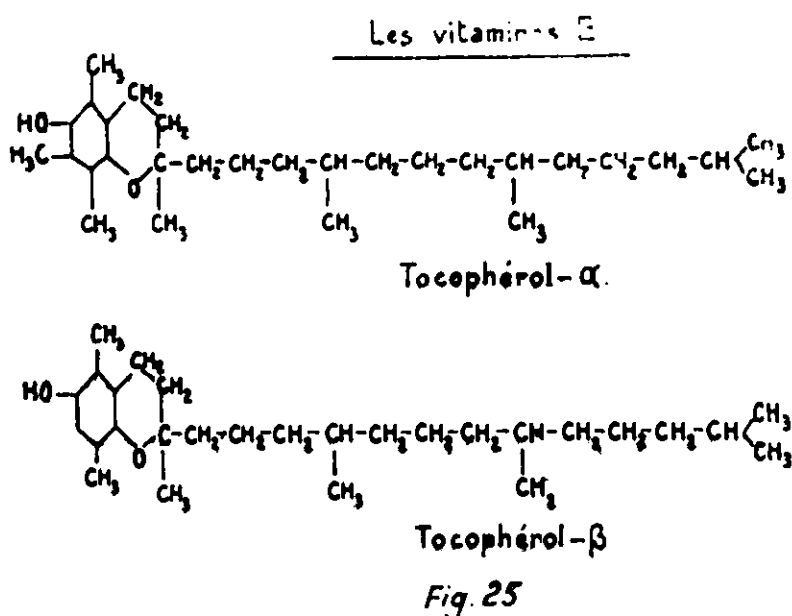
Vitamine B₁. — Cerecedo et collaborateurs concentrent l'aneurine en filtrant un extrait brut sur de la céolithe (élution par une solution de nitrate d'ammonium). Willstaedt a proposé une méthode de dosage de cette vitamine par diazotation et adsorption du colorant ainsi obtenu, qui est soluble dans l'éther.

Vitamine C. — Voir p. 909.

Vitamine D. — Voir p. 917-918.

Vitamine E. — L'adsorption chromatographique a joué un grand rôle dans l'isolement et la purification de cette vitamine à partir de l'insaponifiable de l'huile de germe de blé. (Drummond, Singer et MacWalter; Karrer et Salomon). Récemment Moss et Drum-

mond ont montré que la vitamine E est adsorbée sur l'alumine même à partir de l'huile non saponifiée. Evans Emerson et Emerson ont adsorbé la vitamine E sous forme de son allophanate et l'ont séparée en deux fractions, les « tocophérols α et β ». Le tocophérol β contient un groupe méthyle de moins que le tocophérol α (fig. 25). (Voir aussi Karrer et Salomon; Todd, Bergel et Work). John a purifié le tocophérol β par adsorption de son *p*-nitrobenzoate coloré en jaune. Karrer, Fritzsche, Ringier et Salomon purifient leur tocophérol, synthétisé par condensation de la triméthylhydroquinone avec le bromure de phytyl en l'adsorbant sur l'alumine.



En ce qui concerne des applications de la méthode de Tswett pour la purification de ferments et de coferments, pour des analyses en pharmacologie etc., voir la monographie de Zechmeister et Chohnoky.

Chromatographie en chimie inorganique.

Lange et Nagel ont proposé de séparer des terres rares par chromatographie.

Schwab et Jockers ont montré que les cations des métaux bivalents et trivalents s'adsorbent en zones distinctes sur l'alumine. Les ions trivalents sont mieux fixés que les ions bivalents. On peut rendre visibles les ions incolores en développant la colonne avec le sulfure d'ammonium et obtenir ainsi des anneaux de couleur différente pour chaque sulfure. L'ordre de l'adsorption des cations sur la colonne ne dépend que peu des anions présents. Les cations remplacent du sodium à la surface de l'alumine et le sodium passe dans le filtrat avec les anions. On peut aussi séparer des cations sous formes d'amines et de tartrates complexes.

Schwab et Dattier ont décrit aussi la séparation de quelques anions. Ils purifient leurs réactifs par filtration sur une colonne

d'alumine pour enlever des traces de fer, de plomb, de cuivre et d'aluminium.

Adsorption des cations sur l'alumine de haut en bas.

As⁺⁺⁺
 Sb⁺⁺⁺
 Bi⁺⁺⁺
 Cr⁺⁺⁺ Fe⁺⁺⁺ Hg⁺⁺
 UO₂⁺⁺
 Pb⁺⁺
 Cu⁺⁺
 Ag⁺
 Zn⁺⁺
 Co⁺⁺ Ni⁺⁺ Cd⁺⁺ Fe⁺⁺
 Tl⁺
 Mn⁺⁺

BIBLIOGRAPHIE

A) *Monographies et articles de Revues.*

- COOK. Chromatographic analysis, *Chem. and. Ind.*, 1936, 55, 724.
 HESSB. Die chromatographische Analyse und ihre Anwendung, *Angew. Chem.*, 1936, 49, 315.
 LEDERER. L'adsorption chromatographique et ses applications, *Chimie et Industrie*, 1935, 33, N° 5.
 MEYER. *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 6^e édition, Wien Springer, 1938, p. 49-62.
 SCHWAB et JOCKERS. Anorganische Chromatographie, *Angew. Chem.*, 1937, 50, 546.
 TSWETT. *Les chromophylles dans le monde végétal et animal*, Varsovie 1910 (en langue russe).
 WILLSTAEDT. L'analyse chromatographique et ses applications, n° 703 des *Actualités scientifiques et industrielles*, Paris, Hermann, 1939.
 WINTERSTEIN, Fraktionierung und Reindarstellung von Pflanzenstoffen nach dem Prinzip der chromatographischen Asorptionsanalyse Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, Vol. IV/2, p. 1403-1437.
 ZECHMEISTER et CBOLNOKY. Dreissig Jahre Chromatographie, *Monatsh. Chemie*, 1936, 53, 68-80.
 ZECHMEISTER et CHOLNOKY. *Die chromatographische Adsorptionsmethode*, Wien Springer, 1938, 2^e édition, 354 page.

B) *Mémoires.*

- AINLEY et ROBINSON. *J. Chem. Soc. London*, 1937, 446.
 ALMASY. *Biochem. Z.*, 1937, 291, 421.
 BARKAN et SCHALES. *Z. Physiol. Chem.*, 1937, 246, 181.
 BATTY, BURAWOY, HARPER, HEILERON et JONES. *J. Chem. Soc. London*, 1938, p. 175.
 BECKER et SCBÖPP. *Liebigs Ann.*, 1936, 524, 124.
 BROCKMANN (1). *Liebigs. Ann.*, 1936, 521, 1.
 BROCKMANN (2). *Z. Physiol. Chem.*, 1936, 241, 104; 1937, 245, 96.
 BROCKMANN et HAASE. *Ber.*, 1936, 69, 1950; 1937, 70, 1733.
 BROCKMANN et MAIER. *Liebigs. Ann.*, 1938, 535, 149.
 BUTENANDT et MÜLLER, *Ber.*, 1938, 71, 191.

- CARLSOHN et MÜLLER. *Ber.*, 1938, 71, 863.
CASTLE, GILLAM, HEILBRON et THOMPSON. *Biochem. J.*, 1934, 28, 1702.
CERECEDO et collaborateurs. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1617, 1619, 1621.
CHOVIN. Thèse Doctorat ès Sciences, Paris 1938.
COOK. *J. Chem. Soc. London*, 1938, p. 877.
COWARD. *Biochem. J.*, 1924, 18, 1114.
DHÉRÉ et RAFFY. *Bail. Soc. Chim. Biol.*, 1935, 17, 1385.
DHÉRÉ et VEGEZZI. *C. R.*, 1916, p. 399; 1917, p. 869; *J. Physiol. et Pathol. gén.*, 1917, 44, 53.
DIELS et RICKERT. *Ber.*, 1935, 68, 267.
DORÉE et PETROW. *J. Chem. Soc. London*, 1936, p. 1562.
DRUMM, SCARBOROUGH et STEWART. *Biochem. J.*, 1937, 31, 1874.
DRUMMOND et HOOVER. *Biochem. J.*, 1937, 31, 1852.
DRUMMOND, RUIZ et THOREJARNARSON. *An. Soc. Espan. Fis. Quim.*, 1935, 33, 680.
DRUMMOND, SINGER et MAC WALTER. *Biochem. J.*, 1935, 29, 456, 2510.
DUSCHINSKY et LOERER. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1935, 17, 1534.
ERNST et WEINER. *Scientia pharmac. Beil. zar Pharmaz.* Presse, avril 1937.
EULER, KARRER et SOLMSEN. *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 211.
EVANS, EMERSON et EMERSON. *J. biol. Chem.*, 1936, 113, 319.
FIESER et collaborateurs. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 394, 1028, 2331, 2561, 2502; 1938, 60, 28, 170, 940.
FINK. *Ber.*, 1937, 70, 1477.
FISCHER et BAUER. *Liebigs Ann.*, 1936, 523, 235.
FISCHER et HASENKAMP. *Liebigs Ann.*, 1935, 515, 148; 519, 42.
FISCHER et HERRLE. *Z. Physiol. Chem.*, 1938, 251, 85.
FISCHER et HOPMANN. *Z. Physiol. Chem.*, 1937, 246, 15.
FISCHER, LAUTSCH et LIN. *Liebigs Ann.*, 1938, 534, 1.
FISCHER et MEDICK. *Liebigs Ann.*, 1935, 517, 245.
FISCHER et REINECKE. *Z. Physiol. Chem.*, 1938, 251, 204.
FISCHER et SPIELBERGER. *Liebigs Ann.*, 1935, 515, 130.
FUJISE. *Ber.*, 1938, 71, 2461.
GILLAM, HEILBRON, JONES et LEDERER. *Biochem. J.*, 1938, 32, 1252.
GILLAM et EL RIDI. *Biochem. J.*, 1936, 30, 1735.
GILLAM, EL RIDI et KON. *Biochem. J.*, 1937, 31, 1605.
HAYASHI. *J. Biochem.*, 1932, 16, 1.
HEILBRON, HESLOP, MORTON, WEBSTER, REA et DRUMMOND. *Biochem. J.*, 1932, 26, 1178.
HEILBRON, PARRY et PHIPERS. *Biochem. J.*, 1935, 29, 1376, 1382.
HEILBRON et PHIPERS. *Biochem. J.*, 1935, 29, 1369.
HEILBERGER, REBAY et HEVER. *Liebigs Ann.*, 1938, 533, 197.
HENDERSON et RULE. *Nature* (London), 1936, 141, 917.
HESSE. *Liebigs Ann.*, 1936, 524, 14.
HIRSCHMANN et WINTERSTEINER. *J. biol. Chem.*, 1938, 122, 303.
HOLMES, CASSIDY, MANLY et HARTZLER. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1990.
HOLMES et CORBET. *J. biol. Chem.*, 1939, 127, 449.
JENSEN. Bedeutung der chromatogr. Adsorption für Untersuchung v. Teerfarbstoffen u. Zwischenprodukten. Thèse Ecole Polytech. Zürich 1936.
JOHN. *Z. physiol. Chem.*, 1937, 250, 11; 1938, 252, 201.
KARRER, FRITZSCHE, RINGIER et SALOMON. *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 520.
KARRER, MORP et SCHÖPP. *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 1036, 1431.
KARRER et NIELSEN. *Zangger. Festschrift*, p. 954; Zürich, Rasch et Cie. 1934.
KARRER, RÜEGGER et GEIGER. *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1171.

- KARRER et SALOMON. *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 424; 1938, 21, 514.
 KARRER et SCHÖPP. *Helv. Chim. Acta*, 1932, 15, 745; 1934, 17, 698.
 KARRER et STRONG. *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 25.
 KARRER et WEBER. *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 1025.
 KÖGL et DEHS. *Liebigs Ann.*, 1935, 515, 23.
 KÖOL, HAAGEN-SMIT et ERXLEBEN. *Z. physiol. Chem.*, 1934, 223, 90.
 KONDO. *J. pharm. Soc. Japan Trans.*, 1937, 57, 218.
 KOSCHARA. *Ber.*, 1934, 67, 761; *Z. physiol. Chem.*, 1935, 232, 101; 1936, 839, 89, 240, 127.
 KUHN et BROCKMANN. *Z. physiol. Chem.*, 1932, 206, 41; *Ber.*, 1933, 66, 407.
 KUHN, DESNUELLE et WEYGAND. *Ber.*, 1937, 70, 1293.
 KUHN et KALTECHMITT. *Ber.*, 1935, 88, 128.
 KUHN et LEDERER. *Ber.*, 1931, 64, 1349; *Z. physiol. Chem.*, 1931, 200, 108, 246; 1932, 213, 188.
 KUHN et STRÖBBLE. *Ber.*, 1937, 70, 773.
 KUHN, VETTER et RZEPPA. *Ber.*, 1937, 70, 1302.
 KUHN et WALLENPELS. *Ber.*, 1938, 71, 783, 1510.
 KUHN et WINTERSTEIN. *Helv. Chim. Acta*, 1928, 11, 87, 116, 123, 144.
 KUHN, WINTERSTEIN et LEDERER. *Z. physiol. Chem.*, 1931, 197, 141.
 LANGE et NAGEL. *Z. Elektr. angew. physik. Chem.*, 1936, 42, 210.
 LEDERER. Les caroténoïdes des Plantes; Paris, Hermann et Cie, 1934;
 Les caroténoïdes des Animaux; Paris, Hermann et Cie, 1935; *Bail. Soc. Chim. Biol.*, 1938, 20, 554, 567, 611.
 LEDERER et GLASER. *C. R.*, Paris, 1938, 207, 451.
 LOBERT. *Bail. Soc. Chim. Biol.*, 1938, 20, 766.
 LEVI et CIERA. *Gazz. Chim. Ital.*, 1937, 67, 719.
 MARK et SAITO. *Monatsh Chem.*, 1936, 68, 287.
 MOSS et DRUMMOND. *Biochem. J.*, 1938, 32, 1953.
 MUSAJO. *Gazz. Chim. Ital.*, 1937, 67, 235.
 NEWMAN. *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1141, 1368, 485, 586.
 OGHAÏ, TSUDA et KITAGAWA. *Ber.*, 1937, 70, 1088, 1098.
 PALMER et ECKLES. *J. biol. Chem.*, 1914, 17, 191, 211, 223, 237, 245.
 PPAU et PLATTNER. *Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 858; 1937, 20, 224.
 POTTS et KOCH. *Proc. Soc. exp. Biol.*, 1937, 37, 300.
 PRICE et ROBINSON. *J. Chem. Soc. London*, 1937, p. 449.
 RALSTON, HARWOOD et POOL. *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 986.
 ROSSNER. *Z. physiol. Chem.*, 1937, 249, 267.
 RUGGLI et JENSEN. *Helv. Chim. Acta*, 1935, 18, 624; 1936, 19, 64.
 RUZICKA et HOPMANN. *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 1155; 1938, 21, 597.
 RUZICKA et STERNEACE. *Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 565.
 SANDOE. D. H. P., 627.027; brevet français 788.812.
 SANNIÉ. *Biochem. J.*, 1936, 30, 704; *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1937, 4, 580.
 SANNIÉ et POREMSKI. *Bail. Soc. Chim. France* (5), 1936, 3, 1139.
 SCHALES. *Ber.*, 1937, 70, 1874; *Z. physiol. Chem.*, 1939, 257, 141.
 SCHÖPP et BECKER. *Liebigs Ann.*, 1936, 524, 49.
 SCHWAB et DATTLER. *Angew. Chem.*, 1937, 50, 691.
 SCHWAB et JOCKERS. *Naturwiss.*, 1937, 25, 44; *Angew. Chem.*, 1937, 50, 546.
 SCHERTZ. *Plant Physiol.*, 1929, 4, 337.
 SEAINI et LOGEMANN. *Ber.*, 1938, 71, 186, 1362.
 SIEDEL. *Z. physiol. Chem.*, 1935, 237, 8.
 SPÄTH et KAINRATH. *Ber.*, 1937, 70, 2272.
 SPÄTH, SCHLEMMER, SCHENK et GEMMP. *Ber.*, 1937, 70, 1677.
 SPOEHR. *Plant physiol.*, 1933, 13, 207.
 STEIGER et REICHSTEIN. *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 817; 1938, 21, 171, 546, 828.
 STOLL et HOFFMANN. *Z. physiol. Chem.*, 1938, 251, 155.

- STEAIN. *J. biol. Chem.*, 1934, 105, 523; 1935, 111, 85; *Leaf Xantophylls*: N° 490, Carnegie Institution of Washington, 1938. *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 758.
- SÜLLMANN, SZÉCSÉNYI-NAGY et VERZAR. *Biochem. Z.*, 1936, 283, 263.
- THOREJARNARSON et DRUMMOND. *Analyst*, 1935, 60, 23, 382.
- TODD, BEROEL et WORK. *Biochem. J.*, 1937, 31, 2247, 2257.
- TSWETT. *C. R.*, 1899, 129, 607; 1901, 131, 842; *Ber.*, 1906, 24, 384; 1907, 25, 71.
- WAONER-JAUREGG. *Z. physiol. Chem.*, 1937, 247, 135.
- WALDENSTRÖM. *Arch. klin. Med.*, 1935, 178, 38; *Z. physiol. Chem.*, 1936, 238, 111.
- WEEDER, MOLL et JUNG. *Z. physiol. Chem.*, 1939, 257, 129.
- WIELAND, HESSE et HÜTTEL. *Liebigs Ann.*, 1936, 524, 208.
- WIELAND, KONZ et SONDERHOFF. *Liebigs Ann.*, 1937, 527, 160.
- WIELAND, KRAUS, KELLER et OTTAWA. *Z. physiol. Chem.*, 1936, 241, 47.
- WIELAND, PASEDACH et BALLAUP. *Liebigs Ann.*, 1937, 529, 68.
- WIELAND, PLOETZ et INDEST. *Liebigs Ann.*, 1937, 532, 166.
- WIELAND et PROEST. *Liebigs Ann.*, 1937, 530, 274.
- WILLSTAEDT. *Carotinoïde, Bakterien und Pilsfarbstoffe*; Stuttgart. Enke 1934; *Ber.*, 1935, 68, 333; 1936, 69, 997.
- WILLSTAEDT et BARANY. *Enzymologia*, 1938, 2, 316.
- WILLSTAEDT et WITL. *Z. physiol. Chem.*, 1938, 253, 40, 133.
- WILLSTÄTTER et ISLER. *Liebigs Ann.*, 1912, 390, 269.
- WINDAUS, DEPPE et WUNDERLICH. *Liebigs Ann.*, 1937, 533, 118.
- WINDAUS et RENNAK. *Z. physiol. Chem.*, 1937, 249, 256.
- WINDAUS, SCHENK et WERDER. *Z. physiol. Chem.*, 1936, 241, 100.
- WINDAUS et STANOE. *Z. physiol. Chem.*, 1936, 244, 218.
- WINTERSTEIN et SCHÖN. *Z. physiol. Chem.*, 1934, 230, 139, 146, 158.
- WINTERSTEIN et STEIN. *Z. physiol. Chem.*, 1933, 220, 247, 263.
- WINTERSTEIN et VETTER. *Z. physiol. Chem.*, 1934, 230, 169.
- WINTERSTEIN, VETTER et SCHÖN. *Ber.*, 1935, 63, 1079.
- WOLFF. *Z. Vitaminforsch.*, 1938, 7, 269.
- ZECHMEISTER. *Carotinoïde*. Berlin, Springer, 1934.
- ZECHMEISTER et CHOLNOKY. *Liebigs Ann.*, 1934, 509, 269; 1935, 515, 30; 523, 101; 1937, 530, 291.
- ZECHMEISTER, CHOLNOKY et USHELYI. *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1936, 18, 1885.
- ZECHMEISTER, FREHOEN et FISCHER JØRGENSEN. *Naturwiss.*, 1938, 26, 495.
- ZECHMEISTER et TUBSON. *Nature, London*, 1938, 141, 249; *Biochem. J.*, 1938, 32, 1305.
- ZECHMILCH. *Bot. Gaz.*, 1934, 95, 529.

(Ecole Normale Supérieure. Laboratoire de Zoologie).

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 24 MARS 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. Marcel BOIVIN, Henri-Jean MÜLLER, Jean-Eugène SCHREIBER.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. DUNOYER (Jean-Michel), licencié ès sciences, 48, avenue de Neuilly (Seine), présenté par MM. JOLIBOIS et DELABY.

M. HERING (Hermann), assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg, Docteur ès sciences, 82, rue des Jardiniers, Strasbourg (Bas-Rhin), présenté par MM. CORNEC et GUÉRON.

Le pli cacheté n° 782 a été déposé le 13 mars par M. H. NORMANT, et le pli cacheté n° 783 le 24 mars par M. R. CHARONNAT et M. A. HOREAU.

M. Ch. MARSCHALK décrit la *synthèse d'hydrocarbures nouveaux appartenant aux séries de l'hexacène et de l'heptacène linéaires*.

En poursuivant les possibilités de synthèses de dérivés polynucléaires appartenant à des séries nouvelles, et permettant d'envisager l'obtention des hydrocarbures fondamentaux (voir C. Marschalk, *Bull.*, 1938, **5**, 306) encore inconnus, l'auteur a réussi à préparer deux dihydroheptacènes isomères dont l'un est coloré en bleu-violet, l'autre en orangé.

Ils ont été mentionnés en même temps qu'un tétra-ou hexahydroheptacène incolore dans une communication faite au 18^e Congrès de Chimie Industrielle de Nancy, septembre 1938.

Dans la série de l'hexacène linéaire, un dihydrure jaune F. 369-370° a pu être obtenu par pyrolyse d'une tétraoxyhexacènequinone sur zinc en présence d'hydrogène.

Ce dihydrure fournit, par déshydrogénation en milieu trichlorobenzénique et dans une atmosphère de CO₂ à l'aide d'un catalyseur au charbon palladié, une substance très peu soluble dans les solvants organiques avec une couleur verte et fugace au contact de l'air. Elle a pu être isolée en beaux cristaux d'un vert ou bleu-vert foncé quoique avec un rendement de 30 à 40 0/0. Après purification par sublimation sous vide poussé, elle forme des cristaux bleu-verdâtre en transparence.

Cette substance doit être considérée comme l'hexacène linéaire non décrit encore.

L'auteur tient à prendre date de cette dernière synthèse à la suite d'une lettre de M. E. Clar du 11 septembre 1938, suivant laquelle ce chercheur aurait depuis quelque temps déjà préparé des dérivés de l'hexacène par une voie nouvelle et aurait réussi à en extraire l'hydrocarbure fondamental sous forme d'une substance vert foncé.

Les synthèses résumées plus haut, envisagées dès 1937 et publiées partiellement avec mention du but final dans une note datée du 15 janvier 1938 (*loc. cit.*) sont complètement indépendantes de celles de Clar, qui, étant encore inédites, sont inconnues de l'auteur.

L'étude approfondie de l'hydrocarbure hexacène a pourtant été cédée à M. Clar, ce sujet formant la suite naturelle de ses très intéressants travaux dans le domaine des hydrocarbures polynucléaires.

Un mémoire détaillé concernant les recherches de l'auteur paraîtra au Bulletin.

M. Ch. MARSCHALK communique sur : *l'action du soufre sur les benzologues de l'anthracène.*

Le soufre réagit avec les benzologues de l'anthracène ou leurs hydrures au sein d'un solvant approprié (trichlorobenzène, nitrobenzène), en donnant des substances sulfurées vertes ou olive bien cristallisées et ayant le caractère de pigments incuvables.

Cette réaction nouvelle a été appliquée au naphtacène, dihydronaphtacène, pentacène, dihydropentacène et aux hydrocarbures nouveaux récemment préparés par l'auteur : le dihydrohexacène linéaire F. 369-370°, le dihydroheptacène linéaire orangé, et la substance incolore considérée comme hexa ou tétrahydroheptacène linéaire F. 354° (Voir communication au 18^e Congrès de Chimie Industrielle de Nancy, 1938).

L'anthracène ne semble pas se comporter de la même manière.

La teneur en soufre des substances analysées jusqu'à présent est élevée et correspond pour le dérivé du pentacène à 6 atomes de soufre par molécule.

Ces substances forment une nouvelle classe d'individus chimiques bien définis, uniquement composés de C, H et S et intéressants par leur coloration intense.

La formation de naphtacène, de pentacène, de son dihydrure et de dihydrohexacène à la pyrolyse sur zinc des dérivés sulfurés correspondants, indique que la structure fondamentale de ces derniers n'est pas modifiée par la sulfuration.

L'action prolongée du soufre dans les conditions indiquées sur le naphtacène aboutit à la formation d'un colorant à cuve Kaki pratiquement insoluble dans les solvants habituels.

Le produit vert cristallin susmentionné doit donc être considéré comme un stade intermédiaire dans la formation de ce colorant.

Une substance verte également cristalline et exempte de chlore a été préparée par l'action du chlorure de soufre sur le naphtacène en solution trichlorobenzénique.

La constitution des nouveaux produits est à l'étude.

Au cours de ces recherches la méthode de déahydrogénation par le nitrobenzène observée antérieurement par l'auteur dans les séries pentacénique et heptacénique linéaires (*loc. cit.*) a pu être appliquée avantageusement à la transformation du dihydronaphtacène en naphtacène.

On demande l'ouverture et la publication du pli cacheté N° 768 du 19 novembre 1938 ayant trait au sujet exposé.

M. Ch. MARSCHALK demande ensuite l'ouverture du pli cacheté n° 768 déposé le 19 novembre 1938.

M. M. FRÈREJACQUE fait un exposé sur la *condensation d'une molécule organique*.

L'auteur définit la *condensation* d'une molécule organique comme étant la somme du nombre des doubles liaisons et du nombre des cycles figurant dans la formule plane développée de cette molécule. Il montre comment on peut calculer cette condensation à partir de la formule brute de la molécule envisagée.

M. R. HAZARD communique sur les *silicotungstates du tropanol et de quelques-uns de ses dérivés*.

Toutes les modifications apportées à la formule du tropanol entraînent des changements dans les propriétés physiques (solubilité, forme) des silicotungstates correspondants.

Certains silicotungstates de cette série subissent des transformations en formes cristallines de stabilité relative ou absolue.

Ceux qui sont solubles dans l'eau sont insolubilisés par l'acide picrique, dont le pouvoir précipitant est en relation avec le nombre des groupements NO_2 .

M. R. HAZARD, au nom de MM. COMANDON, P. DE FONBRUNE et au sien, décrit la *cristallisation du silicotungstate d'ecgonine*.

Le silicotungstate d'ecgonine peut prendre successivement trois formes de stabilité croissante : sable amorphe, cristaux hexagonaux, aiguilles cristallines. Le cinématographe permet de suivre dans leurs détails ces modifications.

L'enregistrement cinématographique de ce phénomène très particulier, intéressa très vivement l'assistance.

RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1938

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS,

BAILLY, rapporteur,

G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.

Mes chers Collègues,

C'est un devoir assez pénible pour votre Commission des Finances d'avoir à vous présenter des comptes accusant un déficit aussi important que ceux que nous allons vous résumer.

C'est, en effet, par un excédent de 137.628 fr. 87 des dépenses sur les recettes que se traduisent, finalement, nos comptes de l'année dernière et encore convient-il d'observer que si le déficit du précédent exercice qui se montait, nous vous le rappelons, à frs : 35.458,15 n'avait été l'objet d'un généreux remboursement anonyme, cet excédent eut atteint la somme de frs : 173.086,52.

Cette situation alarmante n'a pas été sans attirer, d'ores et déjà, la vigilante attention de notre Secrétaire Général et sans le déterminer, à la soumettre, sans plus tarder, à la bienveillante considération de M. l'Administrateur de la Caisse Nationale de la Recherche Scientifique.

Nous ne saurions trop insister pour que notre Conseil en fasse, de son côté, une étude approfondie afin de prendre, éventuellement, toutes mesures propres à y parer dans la mesure du possible et nous pensons, en tout cas, qu'il conviendra, dès que la situation générale se sera stabilisée et que nous pourrons voir vraiment clair dans notre situation, d'asseoir sur des bases plus solides, l'avenir de la Société Chimique de France.

Recettes. — Nos recettes se sont élevées en 1938 à la somme de frs : 870.408,23 supérieures de frs : 64.513,64 à celles de l'année 1937.

Cotisations et droits d'entrées. — Leur total est de frs : 315.322,09 dépassant de frs : 72.083,75 celui de l'exercice précédent. Cet accroissement a pour cause principale l'augmentation de frs : 50 qu'a subie la cotisation de nos membres, tant français qu'étrangers, dont le nombre est, par ailleurs, demeuré à peu près inchangé.

Qu'il nous soit permis, avant de quitter cette rubrique, de signaler le magnifique effort accompli par l'une de nos plus importantes firmes de produits chimiques qui, ayant fait inscrire tous ses chimistes comme membres de notre Société, nous a versé, de ce fait, près de 45.000 fr., représentant environ 14 0/0 du montant global de nos cotisations et droits d'entrée.

Rentes et intérêts des comptes courants. — Leur somme s'élève à frs : 48.649,50 en plus-value, contrairement aux prévisions de notre précédent rapport, de frs : 505,12 sur l'exercice 1937, qui avait, cependant, exceptionnellement profité de l'encaissement des coupons arriérés de l'important titre de frs : 9.780 de rente belge 3 0/0 auquel notre trésorier, on se le rappelle, avait dû surseoir, au cours de l'année 1936.

C'est à la suppression du prélèvement de 10 0/0 institué par le décret-loi de Juillet 1935 qu'est due cette constatation inattendue.

Compte du Bulletin. — Ce chapitre de nos recettes s'élève à frs : 503.211,08 contre frs : 499.379,71 pour l'exercice précédent.

La subvention que nous a apportée l'Industrie y figure pour frs 116.880.

La Caisse Nationale de la Recherche Scientifique nous a versé frs : 100.000 au lieu de frs : 86.000 en 1937 et la subvention de la Fédération Nationale des Associations de Chimie s'est élevée, comme l'année dernière, à frs : 115.000.

Nos abonnements, par suite de la majoration dont ils ont été l'objet, se sont élevés à frs : 152.539,15 en augmentation de frs : 21.871,55 sur ceux de 1937.

Nous avons, par contre, à enregistrer une diminution de nos ventes d'années et de numéros séparés.

Comme lors de nos précédents rapports, nous ne voulons pas clore ce chapitre sans adresser nos très vifs remerciements et l'expression de notre profonde gratitude à MM. les Membres du Conseil de la Caisse de la Recherche Scientifique, à MM. les Industriels dont nos collègues MM. BERR, DUCHEMIN, FROSSARD, GRILLET, DE LAIRE, LAVASTE, PAINVIN, POULENC et THESMAR sont les éminents représentants au sein de notre commission, à la Fédération des Associations de Chimie de France qui nous a remis l'intégralité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation en chimie, aux auteurs anonymes du don généreux qui a comblé l'important déficit de nos comptes de l'année dernière et à la Fondation LE BEL qui a assumé les frais de publication de la très belle conférence de M. J. P. MATHIEU (frs : 11.256,10).

Sans les bienveillants concours qui nous sont ainsi apportés, dont l'imposant total atteint la somme de frs : 378.594,25, *représentant plus de 40 0/0 de nos recettes*, il n'est pas exagéré de dire qu'il en serait fait de la Société Chimique de France en tant qu'éminent porte-flambeau de la Chimie française et qu'indispensable organe de documentation de nos chimistes, nécessaires artisans de la sécurité de la Nation.

Recettes extraordinaires. — A signaler un don et une différence de frs : 1.045,56 sur remploi de titres sortis au tirage. Nous avons eu à enregistrer, en outre, l'année dernière, une subvention pour traductions et un rachat de cotisation.

Dépenses. — Nos dépenses se sont élevées en 1938 à l'impressionnant total de frs : 1.008.036,60 en augmentation de frs : 166.683,86 sur celles de l'année 1937.

Les principaux excédents par rapport à notre précédent exercice portent sur l'impression du *Bulletin* qui nous a coûté frs : 568.134,50 au lieu de frs : 502.766,74 soit une différence de frs : 65.367,76 et sur nos achats de papier qui ont atteint frs : 151.671,70 au lieu de frs : 72.312,35, soit frs : 79.359,35 de plus qu'en 1937.

Nous avons, dans notre précédent rapport, prévu le premier de ces excédents que les efforts de notre Secrétaire Général et de notre Rédacteur en Chef tendent à comprimer dans la plus large mesure possible. Quant au second, il est d'une importance moindre que ne peut le laisser penser, *a priori*, l'examen même des chiffres de nos comptes, un important achat ayant été effectué en fin d'année qui allègera d'autant ceux auxquels nous devons procéder en 1939.

Il convient de signaler, également, un nouvel accroissement de frs : 2.749,27 des frais d'expédition du *Bulletin* dû à la récente majoration des tarifs postaux et de prévoir une nouvelle progression de ces frais au cours du présent exercice.

A la suite des légitimes et d'ailleurs très modestes majorations d'indemnités que notre Conseil a décidé d'accorder à nos rédacteurs, qui, il ne faut pas le perdre de vue, n'avaient jusqu'alors bénéficié d'aucun avantage justifié par la hausse verticale de toutes choses, ces indemnités sont passées de frs : 114.476,80 à frs : 141.384,18 en augmentation de frs : 26.907,38. A ces collaborateurs dont le dévouement a toujours été pleinement acquis à notre Société, nous n'aurons garde de manquer d'exprimer toute notre reconnaissance. La documentation si précise qu'ils mettent à la disposition des lecteurs du *Bulletin de la Société Chimique de France* permet à chacun de nous d'économiser un temps de plus en plus précieux dont nous devons leur savoir gré.

Réserves pour affectations spéciales. — Il convient de signaler l'affectation de l'importante somme frs : 94.428,95 résultant de la publication, au cours de l'exercice 1938, de la table heptennale 1927-1923 des Auteurs et la provision, portée depuis l'année dernière à frs : 40.000, constituée annuellement en vue de la publication des diverses tables heptennales.

Portefeuille. — A noter la sortie au tirage de 21 obligations de Chemin de Fer dont le remboursement a été employé à l'achat de 28 obligations semblables et la réconfortante revalorisation de notre portefeuille à la suite de la hausse importante dont ont particulièrement bénéficié les fonds d'Etat qui le composent en majeure partie.

Proposition de résolution. — En définitive, nous vous prions, chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes qui viennent de vous être exposés et qui se soldent, finalement, par un excédent des dépenses sur les recettes de frs : 187.628,87. Nous vous proposons de reporter cette somme à nouveau et de féliciter notre dévoué trésorier, M. BOUCHONNET. Les soins si éclairés qu'il apporte au recouvrement de nos cotisations, à la gérance de nos fonds et à la tenue générale de nos comptes, lui donnent droit aux remerciements de tous les membres de la Société Chimique de France.

COMPTES DE L'EXERCICE 1938

RECETTES

Recettes ordinaires.

		fr.
Cotisations et droits d'entrée	815 322 09	
Rentes sur l'Etat	46 077 12	
Intérêts des comptes courants	2 572 38	
		363 971 59

Recettes affectées spécialement au Bulletin.

Subventions des Industries Chimiques	116 880 .	
Abonnements	152 539 15	
Ventes d'années et numéros divers..	18 791 93	
Subvention pour extraits (Fédération N° des Associations de Chimie de France)	115 000 .	
Subvention de la Caisse de la Recherche scientifique	100 000 .	
		503 211 08

Recettes extraordinaires.

Droits de garde des plis cachetés...	180 .	
Don anonyme	2 000 .	
Bénéfice sur titres sortis au tirage...	1 045 56	
		3 225 56
Total		870 408 23
Excédent de dépenses		137 628 37
		1 008 036 60

DEPENSES

	fr.	c.
Indemnité de Secrétariat.....	3 000	»
— Trésorerie.....	1 200	»
— des Agents	14 400	»
Contribution à la Maison de la Chimie....	17 000	»
Assurances	233	90
Réunions annuelles, congrès, etc	1 671	»
Gratifications diverses.....	880	»
Frais de recouvrement et correspondance.	5 078	»
Impressions diverses	2 912	»
Cotisation à la Fédération.....	730	»
Droits de garde des titres.....	1 932	»
Dépenses diverses.....	3 678	90
		52 715 80

Réserves pour prix Adrian.....	2 000	»
— — Schutzenberger.....	166	65
— — Ancel.....	600	»
— — Leblanc	250	»
— — Fondation Friedel.....	6 101	»
		9 117 65

A reporter..... 61 833 45

fr. c.
Report 61 833 45

Compte du Bulletin :

Impression du <i>Bulletin</i>	568 134 50	
Factures papier (Clairfontaine et Navarre).	151 671 70	
Frais d'expédition du <i>Bulletin</i>	38 219 47	
Abonnements aux périodiques.....	6 793 30	
		764 818 97

Indemnités des Rédacteurs :

Rédacteur en chef.....	7 200	•	
— — adjoint.	6 000	•	
Contrôle des périodiques.	4 800	•	
Rubrique Chimie Biolo- gique.....	6 000	•	
Rubrique Chimie Physi- que.....	7 200	•	
Rubrique Chimie Orga- nique.....	6 000	•	
<i>Bulletin</i> (documentation).	79 402 95		
Tables annuelles.....	24 781 23		
Annuité pour tables dé- cennales	40 000	•	
			181 384 18

Total..... 1 008 036 60

FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1937.	1938.	DISTRIBUÉ OU EMPLOYÉ EN 1938.	SITUATION AU 31 DÉCEMBRE 1938.
	fr. c.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
Tables décennales.....	142 066 85	40 000 "	94 428 95	87 637 90
Réserve pour Bibliothèque.....	12 557 80	" "	" "	12 557 80
— Prix Schutzenberger.....	499 85	166 65	500 "	166 50
— — Adrian.....	1 500 "	2 000 "	2 000 "	1 500 "
— — Ancel.....	2 035 02	600 "	500 "	2 135 02
— — Leblanc.....	500 "	250 "	500 "	250 "
— Fondation Le Bel.....	10 000 "	" "	" "	10 000 "
— — Friedel.....	24 404 "	6 101 "	" "	30 505 "
Rachats de cotisations.....	2 897 61	" "	" "	2 897 61
Réserve pour traductions.....	10 000 "	" "	500 "	9 500 "
Réserve (excédent de recettes 1935).....	10 242 01	" "	" "	10 242 01
	216 703 14	49 117 65	98 428 95	167 391 84
Excédent de dépenses (1937).....	35 458 15			
Balance des comptes : Remboursement ano- nyme de l'excédent de dépenses (1937)...	35 458 15			
Excédent de dépenses (1938)				137 628 87
				29 763 47
Au Comptoir d'Escompte.....	24 657 02			
Aux Chèques postaux.....	4 274 15			
En caisse.....	832 30			
	29 763 47			
A la Caisse d'Epargne.....	100 709 19			

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNÉE 1939

Recettes

	fr.	c.
Cotisations et droits d'entrée.....	310 000	•
Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.....	48 000	•
Abonnements Masson.....	152 000	•
Subventions des Industries chimiques.....	100 000	•
Subventions de l'Etat et de la Caisse de la Recherche Scientifique.....	285 000	•
Subventions diverses.....	120 000	•
Ventes d'années du <i>Bulletin</i>	18 000	•
Total des recettes.....	1 013 000	•

Dépenses

	fr.	c.
Indemnité de Secrétariat.....	3 600	•
— Trésorerie.....	1 440	•
— des Agents.....	14 400	•
Contribution à la Maison de la Chimie.....	20 000	•
Assurances.....	400	•
Réunions annuelles, Congrès, Conférences.....	4 000	•
Gratifications diverses.....	1 500	•
Frais de recouvrements, de correspondance, etc.....	7 000	•
Impressions diverses.....	4 000	•
Cotisation à la Fédération nationale de chimie.....	800	•
Droits de garde des titres.....	2 200	•
Divers.....	2 500	•
Réserve pour Prix Adrian.....	2 000	•
— — Schutzenberger.....	166	65
— — Leblanc.....	250	•
— — Ancel.....	600	•
Réserve pour fonds Friedel.....	6 101	•
Indemnité du Rédacteur en chef.....	7 200	•
— Rédacteur en chef Adjoint.....	6 000	•
Contrôle des Périodiques.....	4 800	•
Indemnité du Chef de rubrique de Chimie Physique.....	7 200	•
— — — Organique.....	6 000	•
— — — Biologique.....	6 000	•
Reliquat utilisable pour la publication du <i>Bulletin</i> et de ses tables.....	904 842	35
Total des dépenses.....	1 013 000	•

RAPPORT

sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique
durant l'année 1938.

L'impression des Mémoires originaux et des Extraits de documentation durant l'année 1938 se trouve résumée dans les deux tableaux suivants qui font ressortir un nouvel accroissement du nombre des mémoires et des livres analysés.

Bulletin « Mémoires ».

	Nombre de pages	Nombre de titres
Mémoires et Notes.....	1174	198
Conférences, Exposés d'actualité...	134	4
Bibliographie	26	36
Rapports annuels.....	20	
Procès-verbaux des Séances	361	
Tables auteurs Mémoires	15	
Tables matières Mémoires	19	
	1749 pages	

Bulletin « Documentation ».

	Nombre de pages	Nombre d'extraits
Chimie physique.	320	2843
— minérale.....	41	390
— organique.....	304	2427
— biologique.....	277	3403
— analytique.....	77	897
Appareils.....	11	181
	1120 pages	10143 extraits

Le Rédacteur en Chef est heureux de signaler à nouveau l'inlassable activité de M. KRAVTZOFF, Rédacteur en chef-adjoint et de MM. H. GUÉRIN, HARISPE et VELLUZ, Chefs de rubriques. Il leur adresse, ainsi qu'aux Rédacteurs d'extraits, ses remerciements les plus vifs pour leur très amicale collaboration.

Il souhaite ardemment que des soucis budgétaires n'apportent pas une entrave au développement constant de notre *Bulletin*, et par suite à sa diffusion.

Le Rédacteur en Chef,

G. CHAMPETIER.

Compte rendu
du fonctionnement de la FONDATION LE BEL
pendant l'Année 1938.

I. Situation générale.

Les prévisions formulées dans le Rapport de 1937 se sont trouvées réalisées avec une aggravation telle qu'il a fallu, dès octobre, recourir à des mesures exceptionnelles pour éviter la fermeture complète de la Fondation en 1939.

Le compte « Dépenses » s'établit en effet, fin décembre 1938, avec un excédent de 6.766 fr. 30, et cela, bien que, comme prévu, le laboratoire n'ait fonctionné qu'à partir de mars, et que, par suite, la production scientifique de la Fondation ait été fortement réduite. Il a donc fallu, pour remonter celle-ci, effectuer des suppressions ou des compressions de dépenses portant, bien entendu, sur les frais généraux.

Conformément à un projet de budget établi par Le Bel dans des instructions particulières applicables au cas présent, il a été décidé : 1° de supprimer, à partir du 1^{er} janvier 1939, les dépenses afférentes aux emplois de concierge et de garçon de laboratoire, ainsi que l'abonnement téléphonique; 2° de réduire au chiffre prévu par le testament, l'annuité allouée à M. Le Mao; 3° d'imputer les frais d'entretien du laboratoire, les abonnements, les frais d'impression, etc., sur la somme dont M. Freundler a la libre disposition et qui a été consacrée jusqu'à présent à des bourses d'études.

Il a été décidé en outre d'affecter dorénavant au fonctionnement du laboratoire (matériel et personnel), un budget fixe dont le montant a précisément été fixé dans les instructions sus-mentionnées, l'excédent de l'annuité de 80.000 fr. devant suffire à l'entretien de l'immeuble à l'exclusion des laboratoires.

Ces décisions qui ont été prises après entente avec M. le Président de la Société chimique de France permettront d'ici la fin de l'année, de juger si, dans les conditions économiques actuelles, l'activité scientifique de la Fondation peut être maintenue dans une mesure conforme aux prescriptions testamentaires. Leur effet ne pourra toutefois être apprécié que lorsque les économies résultant de la fermeture temporaire du laboratoire auront permis de rétablir l'équilibre budgétaire et de couvrir le passif de l'exercice précédent.

II. Travaux scientifiques.

Pour les raisons données plus haut, le rendement scientifique de la Fondation Le Bel a été minime en 1938. Un seul mémoire a été publié au *Bulletin de la Société Chimique* (1) par M^{lle} Righetti

(1) N° 11, novembre 1938, p. 1463.

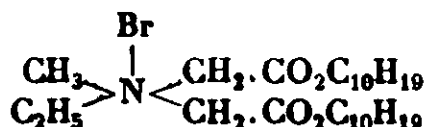
sur les *dialcoylbétaino-acétates de menthyle-l*. Et encore une partie du travail en question avait-elle été effectuée fin 1937 et par conséquent analysée dans le rapport annuel de l'exercice précédent.

Cette analyse étant assez complète, il suffira de mentionner le résultat le plus intéressant de ce travail qui est le suivant :

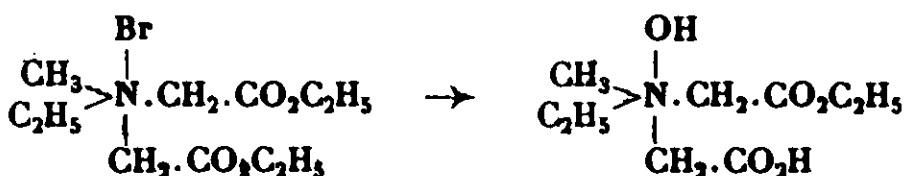
La combinaison d'un dialcoylamino-acétate de menthyle-*l* avec 1 mol. de bromacétate de menthyle, ne fournit de *bromure quaternaire cristallisé homogène* que si les deux radicaux alcoylés fixés à l'azote sont identiques : en ce cas, l'action de HOAg sur ce bromure quaternaire conduit à un *dérivé bétainique homogène unique*.

Si, par contre, les groupements alcoylés sont différents, le bromure quaternaire n'est obtenu que sous la forme *gel*, et l'action de HOAg conduit alors à un mélange de *deux éthers bétainiques* différant par leurs propriétés physiques, leur hydratation et leur stabilité : l'un d'eux métastable, se transforme dans l'autre par action des acides minéraux à froid.

Ces faits qui ont été établis rigoureusement par M^{ue} Righetti, mettent en évidence la structure dissymétrique des bromures quaternaires, structure dissymétrique qui n'apparaît pas si l'on considère simplement la nature des groupements rattachés à l'atome d'azote :



mais qui devient évidente si l'on adopte les conceptions de Jones et de M^{me} Guaisnet-Pilaud relativement à la structure des bromures quaternaires métastables et des composés bétainiques qui en dérivent :



Le mémoire de M^{ue} Righetti contient la description d'un certain nombre d'éthers dialcoylaminés et dialcoylbétainiques nouveaux, dérivés du menthol-*l*, ainsi qu'un procédé avantageux de préparation du bromacétate de menthyle. Il est intéressant de signaler qu'au cours de toutes les réactions mises en jeu, le menthol cristallisé primitif n'a subi aucune isomérisation.

III. *Compte rendu financier.**Comptes de l'exercice 1938.*

Recettes	Dépenses	
Annuité..... 80 000	Excédent de dépenses de l'exercice 1937.....	151 96
	Impôts.....	15 593 •
	Entretien et aménagements...	3 146 70
	Assurances	1 763 40
	Personnel (bourses, étrennes, congé payé, etc).....	38 102 50
	Chauffage	4 936 10
	Electricité	6 449 55
	Gaz.....	2 922 90
	Eau de source	5 390 90
	Matériel et produits chimiques.....	4 195 85
	Abonnements, impression, téléphone, frais de bureau, etc.....	4 113 45
	Total des dépenses.....	86 766 30
Excédent de dépenses à reporter sur l'exercice 1939..		6 766 30

P. FREUNDLER.

Exécuteur testamentaire du Legs Le Bel.

Comptes généraux de la Fondation LE BEL.*Comptes de l'exercice 1938.***Recettes.***Intérêts des titres en dépôt :*

A la Banque de France.....	65 578 67
A la Banque Lehideux	34 800 24
Intérêts Hypothécaires Maury	2 554 13
Bénéfice sur titres sortis au tirage	234 10
TOTAL DES RECETTES	103 167 14

Dépenses.

Versement à la Fondation Le Bel	80 000 "
Rente Frélin-Matout.....	4 000 "
Impôts des Eyzies.....	470 "
Assurances des Eyzies.....	55 10
Droits de garde des titres et frais de banque.....	982 03
Facture Dupont (impression d'un mémoire J. P. Mathieu).	11 256 10
— — — — —	83 "
Entretien de l'Immeuble.....	1 490 "
TOTAL DES DÉPENSES	98 336 23
Excédent des Recettes.....	4 830 91
TOTAL	103 167 14

Compte de Caisse.

Capital (espèces provenant de la liquidation de la Suc- cession Le Bel (1932)	17 568 33
Somme disponible au 31 Décembre 1937.....	47 732 42
Excédent de recettes 1938.....	4 830 91
TOTAL.....	70 131 66
 A la Banque de France.....	47 872 96
Chez Lehideux et C ^o	22 182 20
	70 055 16
Espèces.....	76 50
TOTAL	70 131 66

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 95. — Diéthynylcarbinol, $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$, par M. R. LESPIEAU.

(16.12.1938.)

Dans une thèse de l'Université de Lyon, un élève de M. Grignard, M. Liang Chikwei, en 1932, a décrit quelques alcools secondaires α,α' -acétyléniques, mais le plus simple de ceux-ci contenait onze atomes de carbone, alors que le premier, et le plus intéressant parce que deux fois acétylénique vrai, n'en a que cinq.

J'avais, il y a déjà longtemps, essayé d'obtenir ce diéthynylcarbinol en attaquant par la potasse l'alcool $\text{CH}_2=\text{CBr}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$ que je venais de préparer. Mais je n'ai obtenu que des goudrons, que la base soit prise solide, ou dissoute dans l'eau ou l'alcool. C'est que les alcools $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{R}$ sont fragiles : j'ai montré que si R est CH_3 ou C_2H_5 la potasse les attaque en donnant respectivement de l'acide propionique, ou de l'acide butyrique. Lorsque R est $\text{CH}\equiv\text{C}$ la fragilité doit certainement être augmentée.

J'ai tenté alors l'action du formiate d'éthyle sur le dérivé dimagnésien de l'acétylène, bien qu'il y ait eu peu à espérer. En effet de nombreux exemples m'ont appris que si, sur une molécule de $\text{C}_2\text{Mg}_2\text{Br}_2$, on fait agir moins d'une molécule d'une aldéhyde RCHO , on obtient après acidulation un mélange du glycol :



avec l'alcool $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}\equiv\text{CH}$, ce dernier se faisant avec un rendement qui peut être de l'ordre de 90 0/0 (compté à partir de l'aldéhyde) mais qui peut descendre avec certains corps à 4 0/0. Dans le cas actuel il fallait utiliser quatre atomes de magnésium pour moins d'une molécule de formiate, une première réaction produisant de l'aldéhyde propiolique, et une seconde le diéthynylcarbinol. Le rendement final, d'après les nombres donnés ci-dessus, ne devait donc pas dépasser 9 0/0, mais pouvait descendre à 0,16. En fait il descend bien au-dessous.

Quant à l'isolement du produit, il était assez aléatoire, parce qu'on ne pouvait pas empêcher la formation de composés triacétyléniques (au moins) et que l'instabilité de ceux-ci serait fort gênante (action de l'aldéhyde propiolique sur les deux fonctions magnésiennes, action de l'aldéhyde $\text{CHO}\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CHO}$ sur une des fonctions, etc.).

En fait quand on ajoute le formiate, même dilué, même à -10° , on voit bientôt apparaître une substance brune, visqueuse, qui se colle aux parois du ballon dans lequel on opère. Si on fait tourner un agitateur dans la masse cette viscosité l'arrête avant que tout le formiate soit ajouté.

J'ai fait cinq opérations en utilisant chaque fois 100 g. de métal et 55 g. de formiate, celui-ci dilué dans quatre volumes d'éther ; son introduction demandant environ deux heures. La quatrième opération a été faite, sans aucun avantage, entre -12° et -9° .

L'addition de formiate terminée on abandonne une nuit, puis on ajoute lentement une molécule d'acide chlorhydrique étendu par atome de magnésium employé. Il n'y a pas avantage à remplacer l'acide par le chlorure d'ammonium. On décante ce qui est liquide, sépare l'éther de la couche aqueuse, et épuise celle-ci avec de nouvel éther. Les solutions éthérées, séchées au carbonate de potassium, sont distillées au bain-marie, en utilisant une bonne colonne Crismer. Il reste alors dans le ballon une petite quantité d'un liquide visqueux, qu'on peut traiter de deux manières :

— Ou bien on l'abandonne ; il y apparaît des cristaux imprégnés d'une résine brune. Avant que la masse soit trop solide on met sur assiette poreuse ; les cristaux se purifient.

— Ou bien on soumet la masse visqueuse à la distillation sous 10 à 14 mm., le ballon étant placé dans un bain-marie porté progressivement de 70 à 90° . Il passe au début quelques gouttes de liquide, puis le haut du tube réfrigérant se tapisse de cristaux transparents et prismatiques. Dès que la distillation s'arrête on sépare le ballon du réfrigérant et l'on s'éloigne, car il s'écoule très peu de temps avant que ce qui est resté dans le ballon ne déflagre, ou ne détone. Aussi faut-il obturer le ballon non avec un bouchon, mais avec une plaque de caoutchouc, comme je l'ai indiqué pour d'autres cas (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1935, 2, 370). Une fois cependant, la déflagration ne s'étant pas produite, j'ai observé que le résidu fusait comme la poudre noire au contact d'une flamme.

Le second moyen demande quelques précautions, mais il est plus rapide et plus rémunérateur que le premier.

Le liquide qui distille en tête est une solution du carbinol dans l'eau.

Les cristaux obtenus dans les deux cas constituent la diéthynyl-carbinol ; j'en ai obtenu 6 g en tout. Ils fondent à $51^{\circ},5-52^{\circ}$. Une micro-analyse, difficile à cause de la volatilité du corps, a donné C 74,49 et H 5,25, la théorie voulant 75 et 5. Une cryoscopie dans l'acide acétique, pour un abaissement de $1^{\circ},295$, a indiqué un poids moléculaire 79,3 théorie 80.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau et les solvants organiques usuels, l'évaporation de leurs solutions éthérées les redonne, mais il arrive qu'ils restent en surfusion.

Cet alcool précipite normalement les réactifs des corps acétyléniques vrais, mais à condition de le prendre en solution aqueuse diluée, 2 0/0 par exemple, et d'ajouter le réactif lentement, mais les précipités se modifient très rapidement.

Ainsi le chlorure cuivreux ammoniacal donne bien ainsi un précipité jaune, mais difficile à saisir car sa couleur devient rapidement celle de l'acétylure cuivreux. Avec le nitrate d'argent alcoolique on a bien un précipité blanc, mais il passe bientôt au violet puis au noir. Peut-être dans ces réactions l'alcool se scinde-t-il en aldéhyde propiolique et acétylène (avec l'alcool $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$, qui est

pins stable, M. Prévost et moi avons observé une scission en aldéhyde et acétylène lors d'un passage sur de l'alumine chauffée).

Avec le réactif de J. R. Johnson ($I_2Hg, IK, HONa$) on a un précipité blanc devenant bientôt violet puis bleu ; si les solutions sont plus concentrées on a un précipité violet rose passant au noir.

Rappelons que le diacétylène donne aussi avec le chlorure cuivreux des précipités de couleur changeante.

Quand on a traité le résultat de l'opération magnésienne par l'acide chlorhydrique on a eu production d'une abondante masse noire, friable, semblable à du charbon. Calcinée elle disparaît peu à peu en ne laissant qu'un faible résidu de magnésie.

Signalons que l'acétylène employé doit être bien exempt d'acétone, et le magnésien de C_2H_5MgBr , faute de quoi on obtient aussi les alcools $(CH_3)_2COH-C\equiv CH$ ou $C_2H_5-CHOH-C_2H_5$ et il est alors très difficile d'en séparer le diéthynylcarbinol vu sa faible quantité.

N° 96. — Vitesses de formation des oximes en présence de tampons ; par M. P. ANZIANI.

(27.1.1939.)

Etude des variations de vitesses de formation des oximes en fonction du p_H . Des mesures furent faites sur l'acétophénone, l'éthyl et la diméthylacétophénone dans des milieux tampons de p_H différents. La quantité d'oxime formée en fonction du temps était déterminée par dosage à l'iode de l'hydroxylamine qui n'avait pas réagi.

Dans une précédente communication (1) nous avons montré avec M. Vavon que les aldéhydes et les cétones donnaient des oximes avec des vitesses différentes suivant que l'on employait pour leur préparation : le chlorhydrate d'hydroxylamine, la base libre ou le mélange des deux, les autres facteurs concentration, température, nature du solvant restant identiques. De telles perturbations semblent dues au p_H du milieu réactionnel qui seul varie dans chaque cas. En effet, lorsque l'on fait une oxime avec du chlorhydrate d'hydroxylamine, il y a mise en liberté d'acide chlorhydrique dès le début de la réaction et celle-ci se poursuit dans un milieu acide de p_H 2. Si au contraire on emploie la base libre, le p_H est 8,9. La base additionnée de soude a un p_H de l'ordre de 11, tandis que le mélange chlorhydrate base a un p_H voisin de 6.

Dans le présent travail nous nous sommes proposés de faire de nouvelles mesures de vitesses d'oximation sur quelques cétones précédemment étudiées, mais à d'autres p_H que ceux employés habituellement. Pour cela nous avons opéré dans des milieux tampons. Ceux-ci furent choisis tels qu'ils puissent être mis en solution hydroalcoolique à 50 0/0 afin de pouvoir y dissoudre les cétones étudiées.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 4, p. 2026.

Le titrage de l'hydroxylamine par acidimétrie n'étant plus possible dans certaines solutions tampons, nous avons du rechercher une méthode plus générale de dosage de cette base et nous nous sommes adressés à celle basée sur l'oxydation de l'hydroxylamine par l'iode.

Nous donnerons successivement :

- 1° Les solutions tampons employées;
- 2° Une mise au point du dosage de l'hydroxylamine;
- 3° Quelques séries de mesures d'oximation.

1° Tampons.

I. *Tampon* p_H 4 formé de 2 molécules de phtalate acide de potassium et de 0,5 molécule d'acide phtalique.

II. *Tampon* p_H 4,2 formé d'un mélange à parties égales de pyridine et de son chlorhydrate.

III. *Tampon* p_H 5,15. Mélange à parties égales d'acide benzoïque et de benzoate de sodium.

IV. *Tampon* p_H 5,2. Mélange à parties égales d'acide acétique et d'acétate de sodium.

V. *Tampon* p_H 5,3. Mélange de 1,5 molécule de phtalate acide de potassium et de 1 molécule de phtalate neutre.

VI. *Tampon* p_H 8,75. Mélange équimoléculaire d'allylpipéridine et de son chlorhydrate.

VII. *Tampon* p_H 9,7. Mélange de 3 molécules de phénol et de 1 molécule de phénate de sodium.

Tous ces tampons ont été faits en solution hydroalcoolique à 50 0/0. Leurs p_H ainsi que celui des solutions d'hydroxylamine employées dans les mesures décrites précédemment ont été déterminées au moyen de l'électrode de verre de Thomson avec une précision de 0,05 (a).

2° Etude du dosage de l'hydroxylamine.

Les différents auteurs qui se sont occupés des mesures de vitesses de formation d'oximes ont utilisé pour le dosage de l'hydroxylamine, l'oxydation de celle-ci par l'iode en présence d'un sel alcalin pour absorber l'acide iodhydrique formé dans la réaction selon l'équation :



Petrenko Kritchenko (2), Stewart (3) utilisèrent le phosphate bisodique; Barrett et Lapworth (4) l'acétate de sodium.

(a) Ces mesures furent effectuées au laboratoire de M. le P^r TRAVERS, par son élève, M. THIESSE, auquel nous adressons nos sincères remerciements.

(2) PETRENKO KRITCHENKO, *D. chem. G.*, 1906, 39, 1452.

(3) STEWART, *Chem. Soc.*, 1905, 87, 410.

(4) BARRETT et LAPWORTH, *Chem. Soc.*, 1908, 93, 85.

Olander (5), puis Ruzicka (6) ayant repris l'étude de ce dosage ont absorbé l'acide iodhydrique par une solution tampon de p_H 7,5 formée d'un mélange de phosphate bisodique et de phosphate monopotassique : ils oxydent l'hydroxylamine par un excès d'iode qu'ils titrent en retour et constatent que la quantité d'iode consommée est toujours supérieure à celle indiquée par l'équation et qu'elle est d'autant plus grande que la concentration en hydroxylamine est plus petite.

C'est également à cette méthode que nous nous sommes adressés mais en effectuant le titrage direct. Pour absorber l'acide iodhydrique nous avons employé un tampon formé par une solution de 100 g. de phosphate bisodique et de 15 g. de phosphate monopotassique dans un litre d'eau, après avoir constaté qu'il était sans action sur l'iode.

L'oxydation de l'hydroxylamine est instantanée et la fin de la réaction est nettement marquée par la coloration donnée par une goutte d'iode en excès.

Comme les précédents auteurs, nous avons constaté que la quantité d'iode nécessaire à l'oxydation de l'hydroxylamine ne correspondait pas exactement à l'équation précédente. Le rapport I/NH_2OH est toujours plus grand que 2, il diminue quand la concentration en hydroxylamine augmente et n'est fixe qu'à une concentration bien déterminée en hydroxylamine quelque soit celle du tampon ainsi que le montrent les essais suivants :

1° A 10 cm³ d'une solution N/10 de chlorhydrate d'hydroxylamine on ajoute des quantités croissantes de tampon :

cm ³ tampon	cm ³ I N/10	I/NH ₂ OH
25	22,2	2,22
50	23,2	2,32
75	24,2	2,42
100	25,0	2,50
125	25,5	2,55

2° Des quantités variables de tampon et de chlorhydrate d'hydroxylamine sont mélangées de façon à obtenir une concentration constante en hydroxylamine :

cm ³ tampon	cm ³ NH ₂ OH. ClH N/10	cm ³ I N/10	I/NH ₂ OH
50	10	2,35	2,35
40	8	18,7	2,34
30	6	14,1	2,35
25	5	11,7	2,35

3° A 50 cm³ de tampon on ajoute des quantités variables de chlorhydrate d'hydroxylamine :

cm ³ NH ₂ OH. ClH N/10	cm ³ I N/10	Différence entre 2 lectures	I/NH ₂ OH
1	3	3	2,9
2	5,8	2,8	2,63
4	10,3	4,5	2,52
6	14,8	4,5	2,45
8	19,4	4,6	2,43
10	23,6	4,2	2,36
12	28,2	4,6	2,35

(5) OLANDER, *Z. Phys. Chim.*, 1927, 129, 9.

(6) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1932, 15, 8.

Ce dernier tableau nous montre que l'on peut doser l'hydroxylamine à condition d'en employer un excès puisqu'à chaque centimètre cube de réactif correspond une consommation d'iode de 2 cm³.

Afin de vérifier ceci, nous avons fait l'oximation de l'acétophénone à 39° dans l'alcool à 50 0/0 en solution N/10 avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. A des temps déterminés on fait 2 prélèvements de 10 cm³, l'un est versé dans 50 cm³ de tampon et titré à l'iode N/10, l'autre est versé dans 50 cm³ d'eau et titré à la soude N/10 en présence de bleu de bromophénol. Le 0/0 d'oxime trouvé est donné dans le tableau suivant :

Temps en minutes	0/0 d'oxime	
	Dosage à l'iode	Dosage acidimétrique
5	25	25
10	42	41
15	52	50
25	63	63
35	66	68
60	75	74

Les valeurs trouvées dans les 2 cas sont identiques aux erreurs d'expériences près : nous avons donc utilisé la méthode de dosage à l'iode après avoir vérifié que ce dernier n'avait aucune action sur les tampons. Dans le cas du tampon phénol, nous avons employé la méthode acidimétrique en raison de l'action de l'iode sur le phénol.

3° Mesures.

Les mesures ont été faites sur 3 cétones : l'acétophénone, l'éthyl- et la diméthylacétophénone à la concentration N/10 en hydroxylamine et N/20 en cétone et à la température de 39°.

Mode opératoire. — On prépare d'une part 50 cm³ d'une solution d'hydroxylamine N/5 dans l'alcool à 50 0/0 et d'autre part 50 cm³ d'une solution N/10 de cétone dans le tampon étudié. Ces 2 solutions sont portées à la température du thermostat, et mélangées au temps zéro. A des temps déterminés on fait des prélèvements de 10 cm³ que l'on titre à l'iode.

En raison de l'instabilité déjà observée de l'hydroxylamine nous avons fait dans chaque cas un essai à blanc à 39°. C'est dans le tampon phénol que l'hydroxylamine disparaît le plus rapidement. On note en effet une perte de 15 0/0 après 5 heures, 28 0/0 après 9 heures et 47 0/0 après 23 heures. Le pourcentage d'hydroxylamine disparue en fonction du temps dans les autres tampons est indiqué dans le tableau suivant :

Tampon	pH	3 jours	7 jours	17 jours
Phtalate	4	11	18	47
Pyridine	4,2	5	10	12
Ac. benzoïque.....	5,15	4	11	30
Ac. acétique.....	5,2	7	13	40
Phtalate	5,3	27	58	100
Allylpipéridine.....	8,75	20	30	

Les mesures ont été faites à 39°. Nous nous bornerons à donner dans cet exposé les temps en minutes nécessaires à l'obtention de 90 0/0 d'oxime dans chaque tampon.

Acétophénone.

Tampon	p_H	Temps en minutes
Phtalate.....	4	8
Pyridine.....	4,2	6
Ac. benzoïque.....	5,15	7
Ac. acétique.....	5,2	7
Phtalate.....	5,3	24
Allylpipéridine.....	8,75	600
Phéol.....	9,7	140

Ethylacétophénone.

Tampon	p_H	Temps en minutes
Phtalate.....	4	13
Pyridine.....	4,2	9
Acide acétique.....	5,2	11
Phtalate.....	5,3	55

Diméthylacétophénone.

Tampon	p_H	Temps en minutes
Phtalate.....	4	42
Pyridine.....	4,2	24
Acide acétique.....	5,2	35
Phtalate.....	5,3	175

Afin de faciliter la comparaison des vitesses d'oximation aux différents p_H nous avons rassemblé dans le tableau suivant les résultats obtenus dans les solutions tampons et ceux obtenus avec le chlorhydrate d'hydroxylamine seul ou additionné de soude.

Désignation du milieu	Temps en minutes pour avoir 90 0/0 d'oxime			
	p_H	Acétophénone	Ethyl-acétophénone	Diméthyl-acétophénone
Chlorhydrate d'hydroxylamine...	2	8	8	34
Phtalate acide + acide phtalique.	4	8	13	42
Pyridine + chlorhydrate.....	4,2	6	9	24
Acide benzoïque + benzoate.....	5,1	7		
Acide acétique + acétate.....	5,2	7	11	35
Phtalate acide + phtalate neutre.	5,3	24	55	175
Hydroxylamine + chlorhydrate..	5,8	12	16	56
Allylpipéridine + chlorhydrate...	8,7	600		
Hydroxylamine libre.....	8,9	170	660	780
Phénol + phénate.....	9,7	140		
Hydroxylamine + 25 0/0 soude...	10,7	1	5	17

Ce tableau nous montre que la vitesse de formation des oximes varie avec chaque p_H mais il semble que ce dernier ne soit pas le seul facteur influençant cette vitesse, la nature du tampon paraît également jouer un rôle puisque pour des p_H très voisins comme 5.2 et 5.3 on constate des variations considérables de vitesses.

Nous pouvons également tirer une conclusion au point de vue de l'empêchement stérique : si nous comparons les 3 cétones entre elles nous voyons qu'à un même p_H les rapports des vitesses d'oxi-

mation, sont sensiblement les mêmes de l'ordre de 1,5 entre l'éthyl-acétophénone et l'acétophénone et 4.9 entre la diméthylacétophénone et l'acétophénone. Ces rapports sont un peu plus élevés aux p_H 5.3 et 8,95, là où les vitesses sont plus faibles et où il y a des perturbations dues à la démolition de l'hydroxylamine. Il en est de même lorsqu'on opère avec l'hydroxylamine en présence de soude. Quoi qu'il en soit on constate *qu'à chaque p_H l'empêchement stérique apporté par le radical isopropyl est toujours plus grand que celui apporté par le groupe propyle.*

(Ecole Supérieure des Industries chimiques.
Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 97. — Vitesses de formation des semicarbazones et des phénylhydrazones; par M. P. ANZIANI.

(27.1.1939.)

Les semicarbazones et les phénylhydrazones se font comme les oximes avec des vitesses différentes suivant que l'on utilise pour leur préparation les bases (semicarbazide, phénylhydrazine) leur chlorhydrate ou le mélange de chlorhydrate et de base.

La semicarbazide et la phénylhydrazine réagissent sur les aldéhydes et les cétones avec élimination d'eau entre deux hydrogènes d'un groupe NH_2 et l'oxygène carbonyle et soudure de deux résidus pour donner des corps non saturés, semicarbazones ou phénylhydrazones. Ces réactions étant analogues à celle de l'hydroxylamine pour donner des oximes il nous a paru intéressant de voir si les vitesses de formation des semicarbazones ou des phénylhydrazones subissaient des variations analogues à celles de formation des oximes lorsque changeait l'acidité ou la basicité du milieu réactionnel.

Dans le présent travail nous avons mesuré sur quelques aldéhydes et cétones les vitesses de réaction du chlorhydrate de semicarbazide et de phénylhydrazine en présence de quantités variables de soude.

Nous avons calqué cette étude sur celle que nous avons faite pour la formation des oximes : sur une molécule d'aldéhyde ou de cétone ($C=N/20$) on fait agir deux molécules de réactif ($C=N/10$), seul puis en présence de 1, 2, 2 et 3 molécules de soude. Tous les essais sont faits à la température de 0° et en milieu hydroalcoolique à 50 0/0.

SEMICARBAZONES.

La réaction est suivie en faisant des prélèvements sur lesquels on titre à l'iode la semicarbazide qui n'a pas réagi.

Bartlett (1) indique que dans un milieu tampon de p_H 7 la semi-

(1) BARTLETT, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 2853.

carbazine absorbe quantitativement $2I_2$ et avec une vitesse suffisamment grande pour que cela en permette le dosage d'après l'équation :



Nous avons employé cette méthode en utilisant un tampon constitué par un mélange de 100 g. de phosphate disodique et 15 g. de phosphate monopotassique dans un litre d'eau, et dont le p_H est 7,2. Le titrage est effectué en ajoutant un excès d'iode que l'on titre en retour à l'hyposulfite.

Les semicarbazones étant attaquées par l'iode devaient être éliminées avant le titrage, pour cela nous nous sommes arrêtés à la technique suivante :

La solution de cétone et celle du réactif sont préparées séparément, refroidies à 0° et mélangées au temps zéro. On fait alors des prélèvements de 10 cm³ que l'on verse dans une ampoule à décanter contenant 50 cm³ d'eau et 30 cm³ d'éther. Après agitation et décantation la couche aqueuse est versée dans un erlenmeyer contenant 30 cm³ de tampon; puis 30 cm³ d'eau distillée sont de nouveau agités avec l'éther restant et ajoutés au contenu de l'erlenmeyer. L'éther retient la semicarbazide. On incorpore alors 50 cm³ d'iode N/10 et on titre immédiatement l'excès d'iode à l'hyposulfite et on en déduit la semicarbazide non transformée en semicarbazone.

Des essais à blanc ont montré que la semicarbazide était assez stable. En solution N/10 à 0° il n'en disparaît que 3 0/0 en 72 heures; additionnée d'une molécule de soude la perte dans le même temps n'est que de 9 0/0.

Les essais ont porté sur l'oénanthol, le pipéronal, la cyclohexanone, l'acétophénone, l'éthylacétophénone. Nous ne donnerons pas le détail des mesures, nous indiquerons seulement pour chacun de ces corps les temps en minutes nécessaires à la formation de 30 0/0 de semicarbazone.

Oénanthol.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	4
+ 1,2	— —	4
+ 2	— —	30
+ 3	— —	12

Pipéronal.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	3
+ 1,2	— —	4
+ 1,8	— —	4
+ 1,9	— —	4
+ 2	— —	X
+ 3	— —	60

Cyclohexanone.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	1
+ 1,2	— —	1
+ 1,9	— —	1
+ 2	— —	180
+ 3	— —	180

Acétophénone.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	18
+ 1,2	— —	11
+ 1,8	— —	40
+ 2	— —	X
+ 3,2	— —	X
+ 3	— —	X

Éthylacétophénone.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	80
+ 1,2	— —	50
+ 2	— —	X
+ 3	— —	X

1 indique un temps trop court pour être mesuré.

X indique que la réaction est limitée à moins de 30 0/0.

PHÉNYLHYDRAZONES.

Ici la réaction fut suivie en titrant acidimétriquement dans chaque prélèvement l'acide ou la base libre, en présence de bleu de brouphénol comme indicateur, le chlorhydrate de phénylhydrazine et la phénylhydrazone formée étant tous deux neutres à ce dernier et la formation d'une molécule de phénylhydrazone se traduisant par l'apparition d'une molécule d'acide chlorhydrique ou la disparition d'une molécule de base suivant que l'on emploie le chlorhydrate seul ou avec de la soude.

La phénylhydrazine est peu stable en solution. A 0° et en solution N/20 on trouve une perte de 8 0/0 après 78 heures ; additionnée d'une molécule de soude la décomposition est plus importante et la solution se colore fortement. Cette décomposition est irrégulière et l'on ne peut tenir compte que des mesures ne dépassant pas 24 h.

Nous n'avons fait ces mesures que sur le pipéronal, la cyclohexanone et l'acétophénone. Les temps en minutes, nécessaires à la formation de 30 0/0 de phénylhydrazones sont indiqués ci-dessous :

1° *Pipéronal.*

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	10
+ 1,2	— —	1
+ 2	— —	120
+ 3	— —	30

2° Cyclohexanone.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	7
+ 1,2	— —	1
+ 2	— —	12
+ 3	— —	20

3° Acétophénone.

2 molécules de chlorhydrate :

+ 0	molécule de soude.....	420
+ 1,2	— —	10
+ 2	— —	trop lent pour être mesuré.
+ 3	— —	250

Les quelques exemples ci-dessus nous montrent, que comme les ozimes, les semicarbazones et les phénylhydrazones se font plus facilement avec les chlorhydrates de semicarbazide et de phénylhydrazine qu'avec les bases libres.

Le mélange de chlorhydrate et de base présentant une assez grande stabilité et donnant une réaction encore plus rapide que le chlorhydrate il sera avantageux d'utiliser pour la préparation des semicarbazones ou des phénylhydrazones les proportions suivantes :

2 molécules de chlorhydrate, 1,2 molécule de soude et 1 molécule d'aldéhyde ou de cétone.

(Ecole Supérieure des Industries chimiques,
Faculté des Sciences de Nancy.)

N° 98. — Etudes sur les densités des composés organiques liquides; par A. RAMAT.

(16.2.1938.)

Certaines propriétés physiques de composés organiques répondent à des lois d'additivité parfaitement établies, d'autres présentent des régularités marquées : de ce nombre, est la densité.

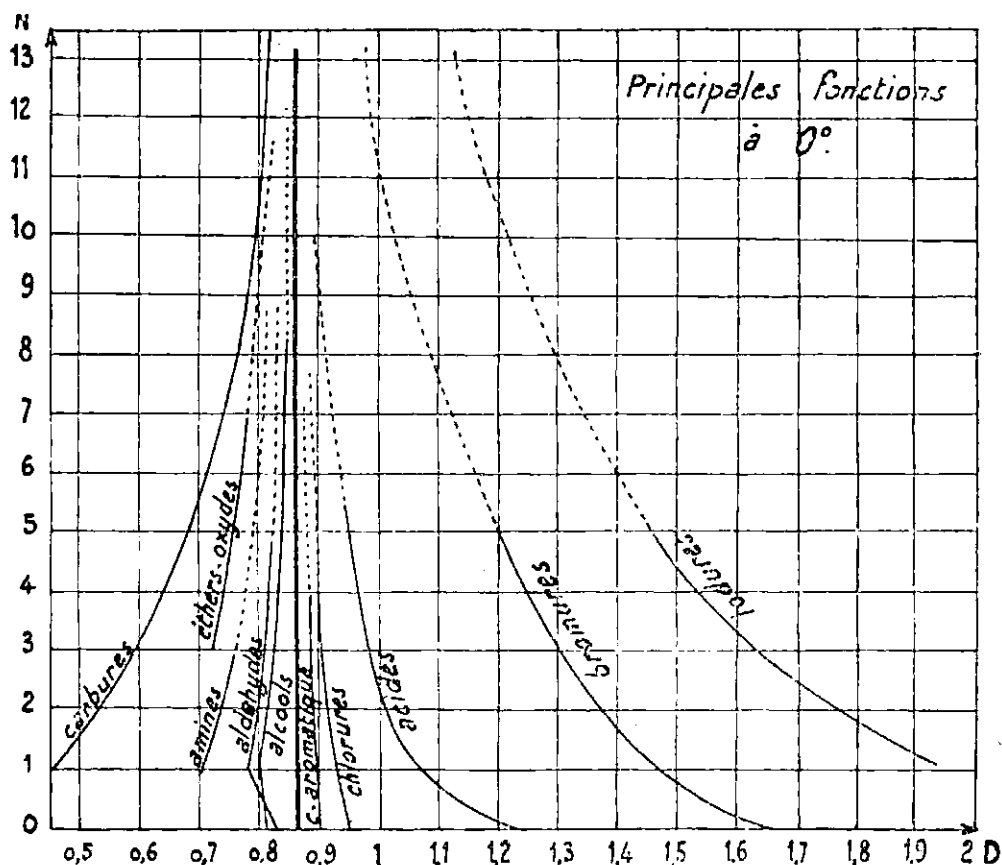
Kopp a même établi une règle d'additivité pour cette propriété ou plus exactement pour les volumes moléculaires à la température d'ébullition.

La présente étude précise les régularités remarquées chez les densités des composés organiques et démontre que celles-ci peuvent être calculées avec plus ou moins de précision aux températures courantes.

Les résultats, bien qu'incomplets faute de documents, ont été établis, certains du moins, sur des bases assez solides, et permettent de calculer les densités de composés usuels.

Composés saturés sans ramification. — Le graphique ci-contre représente les variations des densités à 0° ou 15° des fonctions essen-

tielles (carbures, alcools, aldéhydes, acides, dérivés halogénés...) en fonction de la condensation en carbone N.



D'après ces courbes, on voit que :

1° La densité des termes d'une même famille varie régulièrement avec N (exception pour les premiers termes des aldéhydes et des alcools). Cette propriété est bien connue.

2° Pour certaines familles « D » décroît avec « N ». Pour d'autres, c'est l'inverse qui se produit.

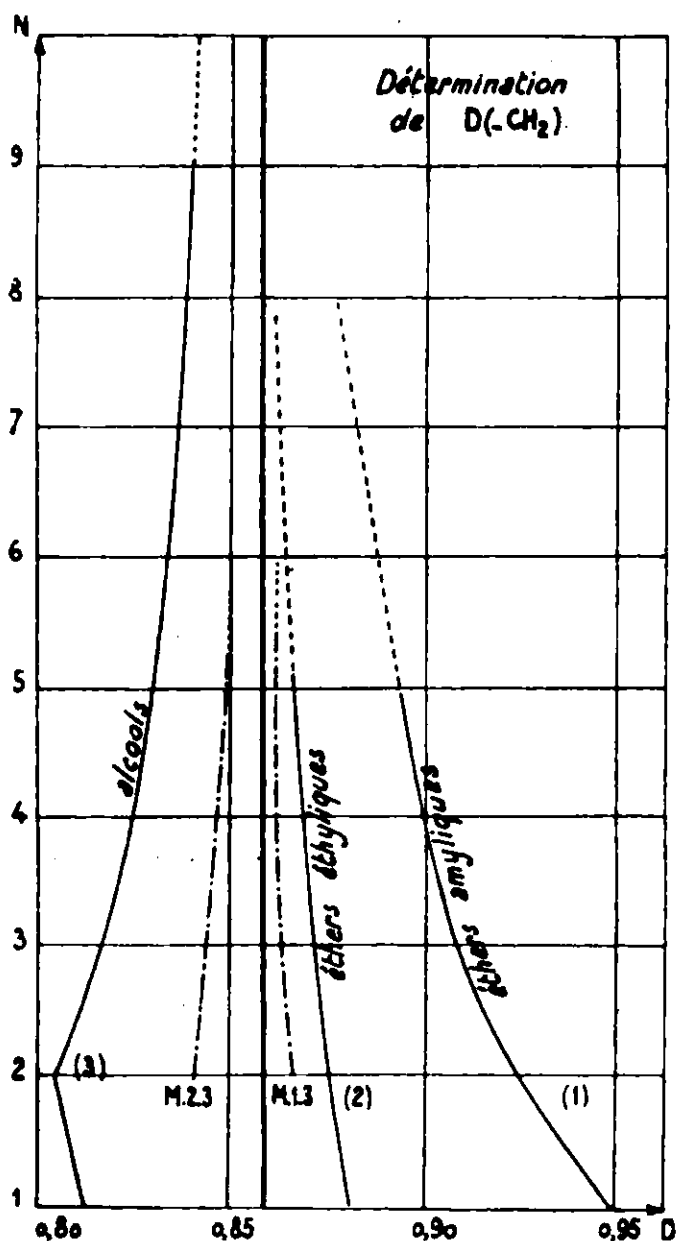
3° Ces deux familles de courbes sont situées chacune dans une zone déterminée du plan du graphique. Ces deux zones sont séparées par une droite parallèle à ON, à laquelle toutes les courbes sont asymptotes. Cette droite correspond sensiblement à $D = 0,860$.

4° Pour les fonctions simples, H, Cl, Br, I, OH, NH_2 , CHO... les courbes sont situées dans cet ordre, dans le sens des « D » croissantes. Cet ordre est celui des poids moléculaires (ou atomiques) des fonctions.

Conclusion. — L'essentiel de ces remarques est que pour $N = \infty$, « D » prend une valeur déterminée commune à tous les composés, sensiblement 0,860.

Or, un composé où N est infini peut être assimilé à un composé hypothétique qui serait $(-\text{CH}_2-)^\infty$. La densité limite ainsi obtenue serait celle de $(-\text{CH}_2-)^\infty$.

Détermination de D pour N infini. — On utilise pour cela les courbes des éthers éthyliques, éthers amyliques, et alcools (numérotées 1, 2, 3).



L'inclinaison de ces courbes par rapport à l'axe ON croît dans l'ordre 1, 3, 2. Si donc M 1.3 et M 2.3 sont les courbes, lieux des points milieux des segments joignant deux points homologues pris respectivement sur 1-3 et 2-3, on peut affirmer que la droite correspondant à D^∞ est située entre ces deux courbes.

$$d(-CH_2-)^\infty = 0,858 + 0,002 \text{ à } 0^\circ$$

Le volume moléculaire serait donc :

$$N \frac{14}{0,858} = 16,3 N \quad \text{avec } N = \infty$$

Si maintenant on calcule la différence des volumes moléculaires de deux composés homologues successifs $V_n - V_{n-1}$, on arrive aux résultats suivants :

Carbures	Alcools	Acides	Bromures	Iodures	Chlorures
14,9	17,7	18,6	16,8	14,4	16,2
14,4	16,3	17,6	15	16,2	16,5
14,7	16,4	16,8	16,1	16,9	16,2
15,7	16,2	16,7	16,1	16,3	16,2
15,8	16,2	16,1	17,2	16,2	
15,7	16,1				
16					
16,3					
17					
Ethers oxygènes	Cétones	Aldéhydes	Amines	Série benzène- toluène éthylbenzène	
16,9	15,2	15,6	16,7	16,2	
16,2	16,4	16,2	15,5	16,3	
16				16,8	

Ce qui montre que cette différence est sensiblement constante, non seulement pour les termes d'une même série, mais encore pour toutes les séries. Sa valeur oscille entre 15 et 18 (70 0/0 sont contenus entre 15,8 et 17, 50 0/0 entre 16 et 16,5). Valeur moyenne : 16,3.

On a donc en présence deux faits :

1° Tous les composés organiques tendent, quand N croît, vers un volume moléculaire $= 16,3 \times N$.

2° Les différences de volume moléculaire de deux composés homologues successifs sont constantes : $V_N - V_{N-1} = 16,3$.

On peut en déduire que :

Les composés organiques se comportent, au point de vue densité, comme des mélanges de radicaux (CH_2 , $-\text{CH}_3$, C_6H_5 ...) ou de groupements fonctionnels ($-\text{OH}$, COOH , ... Cl ...).

En effet, cela étant on aura

$$V_N - V_{N-1} = V(-\text{CH}_2-) = 16,3$$

d'où $\boxed{D_{(-\text{CH}_2-)} = 0,858}$ et $D_{N\infty} = 0,858$

ce qui est bien vérifié, ainsi qu'on l'a vu.

Cette théorie explique en outre que :

1° Les courbes soient régulières.

2° Certaines atteignent D par valeurs supérieures, d'autres par valeurs inférieures, cela ne dépendant, en effet, que de la densité du groupement fonctionnel considéré. La densité de $-\text{CH}_2-$ étant ainsi déterminée, on peut calculer celle des autres radicaux.

Densité de $-\text{CH}_3$. — Le calcul s'effectue en utilisant comme données les densités des carbures.

N	V — CH ₃	N	V — CH ₃	N	V — CH ₃
C ₃	33	C ₆	30,9	C ₉	30,15
C ₄	32	C ₇	30,7	C ₁₀	30,15
C ₅	31,2	C ₈	29,8	C ₁₁	29,15
				C ₁₂	29,8

Les valeurs de $V-\text{CH}_3$ sont sensiblement constantes, sauf pour les premiers termes. Ces anomalies s'observent fréquemment pour

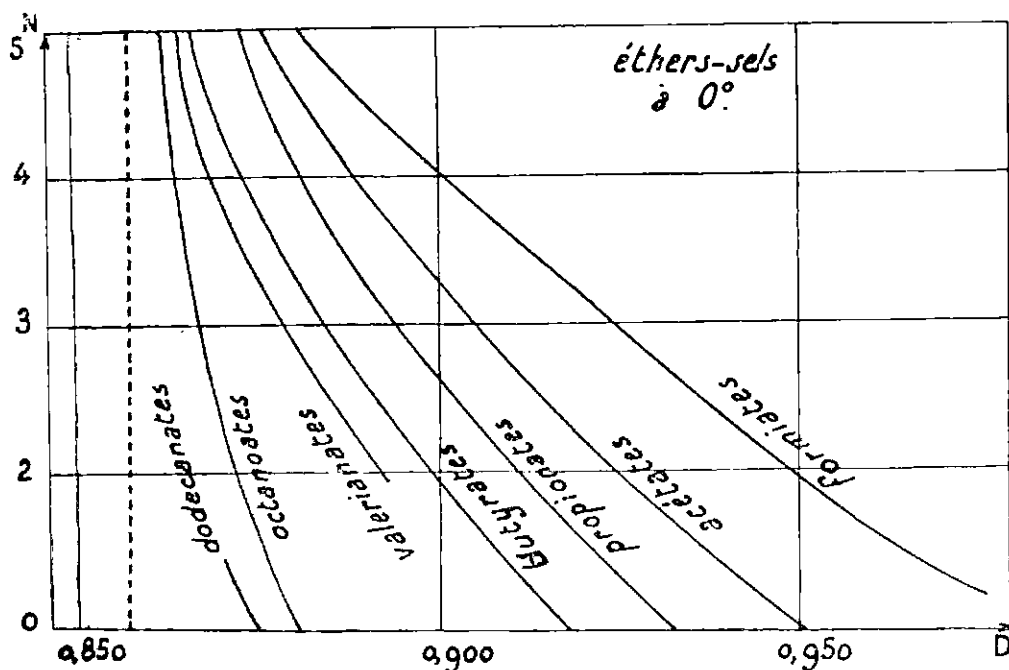
d'autres propriétés présentant un caractère additif. On peut prendre comme valeur moyenne :

$$V - CH_3 = 30 \quad d = 0,5 -$$

Densités des radicaux autres que $-CH_2$ et CH_3 . — En utilisant 16,3 et 30 comme valeurs de VCH_2 et VCH_3 on détermine les volumes moléculaires des autres radicaux.

Alcools	Acides	Chlorures	Bromures	Iodures	Aldéhydes	Oxydes
9,4	25,5	23,5	27,1	34,5	26,2	7,9
10,8	26,8	23,4	27,6	32,6	26,2	8,3
10,8	27,3	23,6	26,3	32,5	25,4	7,8
10,9	27,7	23,1	26,1	35,1	25	7,3
10,8	27,5	23	25,9	33,1		7,3
10,9	27,2	22,8	26,8	33		
10,8			26,7	33		
10,6						
10,4						
10,3						

Amines	$\begin{array}{c} \\ -CH \\ \end{array}$	-N	-NH-	-NO ₂	Cétones	Nitriles	Phényles
19	3,8	Sensiblement 0	6,5	Sensiblement 23	13,3	22,3	73,8
18,6					11,2	19,6	73,7
17,7					11,1		73,7
17					11		73,7



Ethers-sels : $-COO-$.

Acétates	Propionates	Butyrates	Valérianoates	Pélargonates
17,2	18,1	18,6	26,3	21,2
19,2	19,4	20,1	24,7	24,8
19,7	23,5	24,8	25	25
23,5	23,5	25		
25	25			

On retrouve chez les premiers termes des éthers-sels des anomalies déjà rencontrées chez les carbures.

On doit donc reconnaître aux premiers termes, méthyle, éthyle, etc., une personnalité assez nette qui ne leur permet d'obéir que grossièrement à la règle d'additivité énoncée.

Ces anomalies sont d'autant plus fortes chez les éthers-sels que l'on trouve de part et d'autre du groupement fonctionnel des radicaux de faible condensation en carbone.

Cette remarque peut s'appliquer à tous les composés où le groupement fonctionnel n'est pas à l'extrémité de la chaîne.

Il résulte de cela que les éthers-sels de même condensation $C^n\text{COO}^m$ et $C^{n-a}\text{COO}^{m+a}$, et les isomères n'ont pas exactement les mêmes densités, du moins pour les faibles valeurs de n et m .

De même, les noyaux cycliques comportant N radicaux élémentaires ($-\text{CH}_2-$ ou $\text{CH}=\text{}$) auront une personnalité nette : leur volume moléculaire ne sera pas N fois celui du radical élémentaire. Les carbures cyclaniques n'atteignent la densité de 0,860 que vers $N=12$. Cette densité est même dépassée, puis diminue par la suite. (Il semble, à ce propos, que la densité de $\text{C}_9\text{H}_{18} = 0,773$ soit inexacte.)

En résumé, cette loi, approximative pour tous les premiers termes de toutes les séries, et les termes plus élevés de quelques autres, se trouve vérifiée avec beaucoup de rigueur si l'on considère des composés de haute condensation en carbone ($N \geq 10$). Elle permet de déterminer avec précision les densités de ces composés et, dans tous les cas, de donner un ordre de grandeur de cette valeur.

Volumes moléculaires à 0° de différents radicaux.

$\text{C} \neq 0$	$\text{CH} = 3,8$	$-\text{CH}_2 = 16,3$	$-\text{CH}_3 = 30$	$\text{C}_6\text{H}_5 = 73,7$
$\text{N} \neq 0$	$\text{NH} \neq 6,5$	$-\text{NH}_2 = 17$	$-\text{NO}_2 \neq 23$	
$\text{O} = 7$	$\text{OH} = 10,5$	$\text{Cl} = 23$	$\text{Br} = 26,5$	$\text{I} = 33$
$-\text{CO} = 11$	$-\text{COO}- = 25$	$-\text{COOH} = 27,5$	$-\text{CHO} = 25$	$-\text{CN} = 20$

Il reste à établir les densités de $-\text{HC}=\text{}$, $-\text{C}\equiv\text{}$, $=\text{C}=\text{}$ des dérivés de S et des différents noyaux autres que le phényle.

Considérations générales.

On a vu que l'on pouvait obtenir la densité d'un composé halogène par addition : $V(-\text{CH}_2\text{Br}) = V(-\text{CH}_2-) + V(-\text{Br})$.

On pouvait en déduire que les volumes moléculaires peuvent se calculer en fonction des volumes atomiques. Il n'en est rien. Cette additivité des propriétés atomiques à l'intérieur d'un radical ne se manifeste que dans quelques cas. Si les molécules se comportent au point de vue de densité comme des mélanges de radicaux, les radicaux ne se comportent pas comme des mélanges d'atomes.

Kopp a, néanmoins, énoncé une loi dans laquelle il admet le contraire, mais le système de valeurs qu'il donne se borne à ceci :

$$\begin{aligned} \text{C} &= 11; \text{O} = \text{de } (= \text{C}=\text{O}) = 12,2; -\text{O}- = 7,8; \text{H} = 5,5; \\ \text{Cl} &= 22,8; \text{Br} = 27,8; \text{I} = 37,5 \end{aligned}$$

La loi est ainsi extrêmement restreinte.

Elle diffère d'autre part de celle que l'on vient de voir en ce sens qu'elle s'applique à des composés pris à leur température d'ébullition.

L'influence de la constitution du composé sur son point d'ébullition et son coefficient de dilatation se joint ainsi à l'influence de la structure sur la densité.

N° 99. — Quelques résultats sur les solutions aqueuses électrolytiques; par Raymond LAUTIÉ.

(21.2.1939.)

La conductivité équivalente Λ d'un électrolyte fort en solution aqueuse diluée est une fonction linéaire de celle d'un électrolyte de référence convenable, ce qui peut conduire par extrapolation à la conductivité équivalente limite Λ_0 . En fonction de la variable $\Delta = \Lambda_0 - \Lambda$, la chaleur moléculaire de dilution, la fraction de molécules non dissociées, la variation de la viscosité et le volume apparent sont donnés par la relation générale :

$$Y = \frac{p \cdot \Delta}{1 + q \cdot \Delta}$$

où (p) et (q) sont des constantes qui dépendent de la température et de l'électrolyte. D'autre part, ces mêmes propriétés physiques et la différence Δ sont correctement représentées par une relation homographique, semblable à la précédente et dont la variable est alors une fonction universelle de la concentration, d'ailleurs remplaçable, dans un large intervalle, par la racine carrée de la concentration.

La conductivité équivalente en solution aqueuse Λ d'un électrolyte normal à la concentration (c) , en équivalents grammes par litre, décroît régulièrement depuis la conductivité limite Λ_0 , $(c = 0)$ quand la concentration croît. S'il n'en est pas ainsi pour $c < 1$, l'électrolyte est anormal et des phénomènes secondaires perturbent alors celui de la dissociation normale. Dans ce cas, la courbe représentative part de Λ_0 , ou bien en palier, puis décroît (CrO_4H ; ClO_3H ; ClO_4H ; IO_6Na_2 ; PO_4Na_3 ; $\text{S}_2\text{O}_5\text{Na}_2$) ou bien croît, passe par un maximum pour décroître ensuite (IH ; BrH ; TlF ; MnO_4H). Je ne m'occuperai pas ici de ces cas plutôt exceptionnels.

On a donné plusieurs relations, plus ou moins satisfaisantes, entre Λ et (c) , de formes mathématiques différentes, applicables dans des domaines de concentration variables mais restreints. La plus employée est certainement celle à trois constantes de Storch (1), valable, à mon avis, pour des électrolytes suffisamment conducteurs dans divers solvants :

$$[1] \quad \Lambda = \Lambda_0 - a \cdot c^n$$

Λ_0 et (a) varient avec la température et l'électrolyte. L'exposant (n) dépend de l'électrolyte mais pratiquement pas de la température. Il oscille autour de $1/2$, depuis $2/10$ jusqu'à $7/10$, si $(c) < 0,05$. Voici quelques exemples pour $(c) < 0,01$ à 18° et à 25° .

	(a)	(n)	
ClNa.....	54,24	0,4430	} 18°
ClK.....	61,26	0,4520	
ClCs.....	80,97	0,5062	
ClTi.....	152,73	0,5763	
ClO ₃ Li.....	103,32	0,6351	
Cl ₂ Mg.....	83,87	0,3991	} 25°
Br ₂ Ba.....	100,9	0,3791	
SO ₂ Na ₂	140	0,50	
SO ₂ HNa.....	74	0,25	

D'une façon générale, suivant l'intervalle des concentrations arbitrairement choisi, mais cependant pourvu que $c < 0,05$, on arrive à des valeurs un peu différentes pour Λ_0 , (a) et (n) .

Pour chaque électrolyte fort, l'expérience m'a montré que, *quel que soit l'exposant (n) adopté, mais compris entre $2/10$ et $7/10$* , on trouve toujours une portion plus ou moins importante de la courbe (Λ, c^n) , pratiquement linéaire, variant d'étendue et de position avec le choix arbitraire de l'exposant. Ces faits tiennent à ce que cette courbe (Λ, c^n) se divise *toujours* en trois parties. Elle part de Λ_0 d'abord horizontalement, puis s'infléchit rapidement. Cette première partie peut n'être seulement visible qu'aux très faibles concentrations et ainsi passer parfois inaperçue. Ensuite la courbe présente une large inflexion. Cette seconde partie correspond au domaine important, plus ou moins large suivant le choix de (n) , où elle est assimilable dans la pratique, à une droite qui peut donner par extrapolation, une valeur sensiblement exacte de Λ_0 , à condition que la première partie de la courbe soit très réduite. Enfin dans la troisième partie, la décroissance est moins rapide, comme si la courbe tendait vers une asymptote horizontale.

En définitive, *quelque soit (n) , la droite théorique de Storch, confondue avec la partie de l'inflexion de la courbe expérimentale, est au-dessous de celle-ci aux grandes dilutions et au-dessus aux fortes concentrations.*

Kohlrausch (2) utilise la formule de Storch, en posant soit $n = 1/2$, soit $n = 1/3$, ce qui réduit à deux, le nombre des constantes.

Debye et Hückel (3), à la suite de considérations théoriques, posent invariablement $n = 1/2$. De telles formules, d'après les résultats précédents, sont incorrectes au moins aux très faibles concentrations. Souvent, leur domaine d'application est très réduit. En fait, la relation de Debye et Hückel (3) ne me paraît valable en général, que pour $c < 0,001$, c'est-à-dire quand les mesures conductimétriques deviennent délicates ou assez peu sûres. Le chlorure de potassium est significatif à ce sujet. D'après les déterminations très précises de Kohlrausch et Maltby's; de Washburn et Weiland (4), pour $0 < c \leq 0,0001$, je trouve, à 18° :

$$\Lambda = 129,64 - (0,064)10^5 \cdot c$$

c	0	0,00001	0,00002	0,00004	0,00008	0,00008	0,0001
Λ calc.....	129,64	129,58	129,51	129,38	129,26	129,13	129,01
Λ expé.....		129,58	129,51	129,38	129,26	129,14	129,08

Pour $0,00010 < c < 0,004$, la règle de la racine carrée est satisfaisante. Pour $c > 0,004$, elle donne des conductivités trop faibles.

Pour calculer par interpolation un Λ inconnu, ou pour obtenir par extrapolation, un Λ_0 correct, ce qu'essaient les nombreuses relations classiques et les précédentes en particulier, j'ai recours à un résultat expérimental indépendant de la fonction vraie ou approchée qui doit relier Λ à (c) .

Soient Λ en abscisses et Λ' en ordonnées, les conductivités équivalentes, prises à la même température constante, et à la même concentration, de deux électrolytes quelconques. Pour $c < 1$, Λ' croît avec Λ ou décroît. Dans ce dernier cas que je n'étudie pas, on des deux électrolytes au moins, est anormal. Dans le premier cas, les électrolytes sont tous deux normaux ou tous deux anormaux.

Je prends pour base, un électrolyte normal, très bien étudié, surtout ClK, ou de dissociation ionique voisine de celle de l'électrolyte à étudier. Je constate alors qu'aux dilutions assez grandes, j'ai :

$$[2] \quad \Lambda' = \alpha \cdot \Lambda + \beta$$

Par rapport à la base très sûre ClK, pour $c \leq 0,01$, je vérifie bien [2].

α , toujours positif et β tantôt positif, tantôt négatif, dépendent des électrolytes et de la température. Assez souvent, [2] est même valable jusqu'à $c = 0,02$. Donc, si je connais Λ_0 , j'en déduis facilement Λ'_0 à partir de mesures commodes à effectuer.

La relation [2] ne s'applique aux électrolytes faibles, dans un domaine aussi étendu, qu'en remplaçant ClK par un électrolyte de référence beaucoup plus proche d'eux.

Voici quelques exemples avec ClK pour base à 18°, où K_0 désigne Λ'_0 indiqué par Kolhrausch.

$$(\text{BrK}) \quad \Lambda' = 1,02 \cdot \Lambda - 0,5$$

c	0,1	0,05	0,02	0,01	0,001	0,0005	0,0002	0,0001	0
ClK, Λ expé..	112,03	115,75	119,79	122,43	127,34	128,11	128,77	129,07	130,10
BrK, Λ' expé.	114,22	117,78	121,87	124,43	129,38	130,15	130,88	131,15	132,30 (K_0)
BrK, Λ' calc..	113,77	117,56	121,85	124,37	129,40	130,17	130,84	131,15	132,20

1K, $\Lambda' = 0,972 \Lambda + 4,43$	($0,05 < c < 0$)	$\Lambda'_0 = 130,90$	$K_0 = 131,10$
FK, $\Lambda' = 0,950 \Lambda - 12,10$	($0,05 < c < 0$)	$\Lambda'_0 = 111,50$	$K_0 = 111,35$
SCNK, $\Lambda' = 0,960 \Lambda - 3,65$	($0,05 < c < 0$)	$\Lambda'_0 = 121,24$	$K_0 = 121,30$
ClO ₂ K, $\Lambda' = 1,035 \Lambda - 14,9$	($0,01 < c < 0$)	$\Lambda'_0 = 119,7$	$K_0 = 119,7$
ClNa, $\Lambda' = 0,932 \Lambda - 12,27$	($0,05 < c < 0$)	$\Lambda'_0 = 109,05$	$K_0 = 108,99$

Par cette même méthode, à 25°, avec $(+Na) = 50,9$ et $(\Lambda_0, \text{ClK}) = 149,1$ je trouve : $1/2(2-, \text{MoO}_4) = 73,1$ et $1/2(2-, \text{WO}_4) = 69,1$.

Soit maintenant le produit ionique (Ya.Yc), où (Ya) est la charge de l'anion et (Yc) celle du cation. Ainsi avec :

$$\text{Cl}_2\text{Ba}, (\text{Ya.Yc}) = 2.i = 2. \text{ Je pose } \alpha = \text{K} . (\text{Ya.Yc}).$$

L'expérience me montre que le coefficient K est voisin de l'unité pour tous les électrolytes forts, si KCl est la base.

J'accrois largement le domaine de validité de [2] en introduisant un terme supplémentaire. J'arrive ainsi à :

$$[3] \quad \Lambda' = \frac{\beta + \alpha . \Lambda}{1 + \gamma . \Lambda}$$

Il peut paraître évident a priori qu'il en soit ainsi. En réalité, ce résultat satisfaisant est atteint parce qu'une telle complication correspond, d'une façon suffisamment approchée, à une réalité physique.

Voici un exemple qui montre bien la grande supériorité sur [2], de cette fonction homographique symétrique pour Λ et Λ' . ClO_3K à 18° :

$$(a) \quad \Lambda' = 1,035 . \Lambda - 14,9 \quad \Lambda'_0 = 119,75 \quad \text{K}_0 = 119,70$$

$$(b) \quad \Lambda' = \frac{1,73846 . \Lambda - 96,073}{0,267537 + 0,00563 . \Lambda} \quad \Lambda'_0 = 119,70$$

c	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Λ' calc. (a).....	91,00	96,32	101,05	104,90	109,25	111,81
Λ' calc. (b).....	86,49	94,26	99,47	103,74	108,89	111,64
Λ' trouvé.....	85,28	93,73	99,19	103,74	108,81	111,64
c	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,0001
Λ' calc. (a).....	113,86	115,83	116,89	117,69	118,37	118,68
Λ' calc. (b).....	113,79	115,83	116,90	117,68	118,35	118,66
Λ' trouvé.....	113,84	115,84	116,92	117,68	118,35	118,63

En général, [3] est vérifiée pour $0 < c < 0,05$.

Λ_0 est additif. $\Lambda_0 = A + C$. Λ_0 et les mobilités A et C dépendent de la température absolue T. Je représente bien les faits par :

$$\begin{cases} \log \Lambda_0 = b - a/T & \text{et } \log A \text{ ou } \log C = b' - a'/T \\ \log \Lambda_0 = k . \log (m/D - n) & \text{et } \log \Lambda'_0 = h . \log \Lambda_0 + l \end{cases}$$

où D est la densité du solvant pur.

D'autre part, De Guzman (1913), a montré pour la viscosité (η) que :

$$\log (\eta) = p + q/T$$

Donc :

$$\Lambda_0 . n^x = \text{constante} = \Lambda_{01} . n_1^x$$

$$A . n^y = \text{constante} = A_1 . n_1^y \quad C . n^z = \text{constante} = C_1 . n_1^z$$

où Λ_0 , n , A et C sont à T et Λ_{01} , n_1 , A_1 et C_1 à T_1

$$\Lambda_0 = A + C = \Lambda_{01} \left(\frac{n_1}{n} \right)^x = A_1 \left(\frac{n_1}{n} \right)^y + C_1 \left(\frac{n_1}{n} \right)^z$$

avec $x \cdot \Lambda_{01} = \gamma \cdot A_1 + z \cdot C_1$. Je retrouve ainsi les règles très précises de Johnston et Angel. Les exposants γ , z varient assez autour de l'unité pour les divers ions, dans un même solvant. Par contre, pour un même ion, ils sont peu influencés par le solvant. Mêmes constatations pour (x) . La formule $\Lambda_0 z = \Lambda_{01} \eta_1$ de Walden n'est qu'un cas particulier ($x=1$), d'ailleurs souvent insuffisant, des formules ci-dessus. Les relations précédentes permettent de calculer les Λ_0 à diverses températures.

Il existe forcément une fonction Φ , telle que, pour KCl, on ait :

$$\Lambda = \Lambda_0 - \delta \cdot \Phi$$

Cette fonction Φ dépend essentiellement de la concentration et, pratiquement pas, de la température. D'après [3], cette fonction doit intervenir pour tous les électrolytes forts en solution aqueuse, de sorte que j'arrive à la relation générale :

$$[4] \quad \Lambda = \frac{\Lambda_0 - (Y_a \cdot Y_c) k \cdot \varphi}{1 + b \cdot \varphi}$$

La connaissance même approchée de la fonction universelle de la concentration seule, φ , apparaît comme très importante. La constante (k) est sensible à la température; mais, à température constante, varie peu d'un électrolyte à l'autre. Ces résultats se retrouvent avec (b). Il est très probable que [4] s'applique encore avec des solvants autres que l'eau, à condition cependant de considérer des électrolytes suffisamment dissociés. Au contraire avec des électrolytes normaux faibles, le domaine de validité se rétrécit entre zéro et les grandes dilutions.

Inversement [4] implique [3], qui, jusque-là pouvait passer à tort, pour une simple conséquence de la théorie de Debye, tout au moins aux faibles concentrations.

Depuis Arrhenius et Oswald, on sait que la loi d'action des masses ne s'applique pas aux électrolytes forts, si l'on pose que le degré de dissociation α est $\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$, alors que la thermodynamique exige qu'elle reste valable sous sa forme généralisée (6, 7). Un tel échec ne peut donc tenir qu'à quatre causes d'erreur (5) :

- 1° l'imprécision de la méthode conductimétrique;
- 2° l'imprécision sur Λ_0 ;
- 3° l'ignorance de la véritable équation de dissociation et par ce fait, la mauvaise application de la loi d'action des masses;
- 4° l'insuffisance de la relation d'Arrhénius.

J'ai déjà indiqué (5) que dans les cas habituels, seule la dernière cause en est responsable. Il suffit de reprendre la démonstration classique de cette relation pour s'apercevoir aussitôt que certaines hypothèses faites ne sont plus valables par suite de la grande perturbation subie par le milieu solvant. La correction simple que j'avais alors apportée, essayait de tenir compte de cet effet.

Depuis, en étudiant pour KCl à 0°, α , déduit des mesures cryoscopiques, en fonction de Λ , j'ai constaté que :

$$\alpha = 1 - 0,01569 (79,81 - \Lambda) \quad \Lambda_0 = 79,81$$

c	0,00005	0,0001	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,010	0,02	0,05	0,10
α expé.	0,9997	0,9995	0,9978	0,9958	0,9917	0,9808	0,9652	0,9416	0,9010	0,8726
α calc.	0,9998	0,9992	0,9982	0,9958	0,9910	0,9804	0,9652	0,9418	0,9036	0,8709

En posant $\Delta = \Lambda_0 - \Lambda$, j'ai dans le cas général :

$$[5] \quad \alpha = \frac{1 - r \cdot \Delta}{1 + s \cdot \Delta}$$

qui, avec $s = 0$, $r = 1/\Lambda_0$, se réduit à la relation d'Arrhénius. Pour KCl, $s = 0$ et $r = 0,01569$, assez voisin de $1/79,81 = 0,01253$.

Aux très faibles concentrations, de par la loi d'action des masses, $(1 - \alpha)$ est proportionnel à (c) , donc aussi à Δ , ce qui est conforme aux résultats que j'ai donnés plus haut.

J'admets que la chaleur de dilution Uc , rapportée à une molécule gramme, depuis la concentration (c) jusqu'à la dilution infinie, ne dépend que de la fraction moléculaire à dissocier $(1 - \alpha)$.

Je suppose simplement la proportionnalité entre Uc et $(1 - \alpha)$. En réalité, le coefficient de proportionnalité (k) doit varier puisque le milieu est perturbé au fur et à mesure que s'accroît la concentration, c'est-à-dire en définitive $(1 - \alpha)$. La forme la plus correcte et aussi la plus pratique pour le calcul, me semble être :

$$k = \frac{K}{1 + l(1 - \alpha)}$$

$$\text{Donc : } [6] \quad (Uc) = \frac{K(1 - \alpha)}{1 + l(1 - \alpha)}$$

qui devient, en tenant compte de [5] :

$$[7] \quad (Uc) = \frac{m \cdot \Delta}{1 + n \cdot \Delta}$$

Pour (n) négligeable, [7] est sensiblement égal à :

$$[7 \text{ bis}] \quad (Uc) = m \cdot \Delta$$

ce qui est bien le résultat que j'avais autrefois admis (8) pour les dilutions importantes. Comme aux concentrations élevées (Uc) passe par un minimum puis croît, même la formule [7] est alors inapplicable. Donc les hypothèses que j'ai faites ne sont correctes qu'en milieu dilué. Voici un exemple pour ClK à 25°, d'après mes données personnelles :

$$(a) \quad (Uc) = 4,07 \cdot \Delta$$

$$(b) \quad (Uc) = \frac{4,772 \cdot \Delta}{1 + 0,00793 \cdot \Delta} \quad \text{avec } \Lambda_0 = 150,0$$

c	0	0,000625	0,0025	0,010	0,0225	0,040	0,0625	0,09	0,1225
Uc expé.....	0	10	20	37	50	61	70	76	80
Cal., mol., g. Uc calc. (a).	0	9,76	19,53	35,82	50,06	62,67	73,3	82,6	91,2
Uc calc. (b).....	0	10	20	36	50	61	70	78	84,7
Δ expé.....	0	2,4	4,8	8,8	12,3	15,3	18,0	20,3	22,4

L'accord est satisfaisant.

D'autre part, je remarque qu'une fonction de la même forme que [7] ou, dans un domaine moins étendu, que [7 bis], est applicable à d'autres propriétés physiques des solutions conductrices diluées, où Y est en particulier :

a) La variation de la viscosité.

b) Le volume apparent.

$$[8] \quad Y = \frac{p_1 \cdot \Delta}{1 + q_1 \cdot \Delta} \qquad 8 \text{ bis} \quad Y = p_1 \cdot \Delta$$

J'avais déjà indiqué (8) les résultats relatifs à [8 bis]. Avec [8], l'approximation est meilleure et permet souvent d'atteindre des concentrations assez élevées. D'après [4], je dois donc avoir :

$$[9] \quad Y = \frac{p_2 \cdot \varphi}{1 + q_2 \cdot \varphi} \qquad \text{et [9 bis]} \quad Y = p_2 \cdot \varphi$$

où φ est la fonction générale de la concentration signalée plus haut et dont le rôle s'avère plus important qu'il ne paraissait tout d'abord. Sous la forme [9], Y représente donc :

a) La fraction moléculaire non dissociée.

b) La variation de conductivité équivalente $\Delta = \Lambda_0 - \Lambda$.

c) La chaleur moléculaire de dilution U^- .

d) La variation de la viscosité.

e) Le volume apparent.

Si je compare à la même température et à la même concentration, les mêmes propriétés physiques données ci-dessus Y et Y' de deux électrolytes suffisamment forts, dissous dans l'eau, j'ai :

$$[10] \quad Y' = \frac{a \cdot Y}{1 + b \cdot Y}$$

relation donnée plus haut pour les conductivités seulement.

Si je néglige les très faibles concentrations pour ne m'occuper que des résultats relatifs aux faibles et aux moyennes concentrations, et que de l'extrapolation approchée de Λ_0 , je peux poser pour des électrolytes assez forts et forts dans l'eau (et même dans d'autres solvants) que $\varphi = \sqrt{c}$. J'obtiens alors :

$$[11] \quad Y = \frac{p_2 \cdot \sqrt{c}}{1 + q_2 \cdot \sqrt{c}}$$

où Y est une quelconque des cinq variables citées pour [9], qui conduit dans le large domaine que j'ai fixé précédemment, à une excellente approximation. Pour les conductivités, elle est de beaucoup supérieure à celle de Debye, puisqu'elle peut être satisfaite jusque vers $c = 0,10$. Elle indique enfin que le coefficient de la relation de Debye n'est pas constant par suite de l'effet perturbateur des ions sur le solvant.

J'ai $p_2 = K(Y_a \cdot Y_c)$ où K est à peu près le même, à une même

température, pour les conductivités de tous les électrolytes forts dissous dans l'eau. Pour tous les électrolytes semblables, (q_2) est du même ordre de grandeur. Ces derniers résultats généralisent ceux de Lattey (9).

Conclusions.

J'ai discuté d'abord la valeur de la relation générale de Storch. J'ai montré ensuite l'existence d'une fonction homographique reliant la conductivité équivalente d'un électrolyte suffisamment fort, dissous dans l'eau, soit à celle d'un électrolyte de référence, soit à une fonction générale unique de la concentration, qui peut, dans un certain domaine, être remplacée simplement par la racine carrée de la concentration. Toutes ces considérations s'appliquent encore à d'autres propriétés physiques, telles que la chaleur moléculaire de dilution, la viscosité, le volume apparent... L'existence d'une fonction unique de la concentration pour ces diverses propriétés est particulièrement remarquable. Sa connaissance est très importante. Enfin, grâce à certains de ces résultats, j'ai pu par extrapolation, calculer la conductivité équivalente limite à partir de mesures conductimétriques plus accessibles et plus sûres que celles nécessaires pour l'application de la règle de Debye-Kolhrauch.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) STORCH, *Z. phys. chem.*, 1896, 19, 13.
- (2) KOLHRAUCH, *Z. phys. chem.*, 1895, 18, 662,
- (3) DEBYE et HUCHEL, *Phys. Zeit.*, 1923, 34, 305.
- (4) WASCHBURN et WEILAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1918, 40, 146.
- (5) LAUTIÉ, *J. Chim. Phys.*, 1934, 31, 162.
- (6) GAY et JAULMES, *Actualités scientifiques*, n° 118, 1934.
- (7) GAY et LAUTIÉ, *Actualités scientifiques*, n° 156, 1934.
- (8) LAUTIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 2088.
- (9) LATTEY, *Phil. Mag.*, 1927, 4, 831.

N° 100. — Nouveaux indicateurs d'oxydo-réduction ; par G. CHARLOT.

(27.2.1939.)

Si dans le système oxydo-réducteur réversible Fe^{++} , Fe^{+++} on met en évidence l'un des ions au moyen de l'un de ses réactifs sensibles, par exemple Fe^{++} par la diméthylglyoxime, on constitue ainsi un indicateur d'oxydo-réduction. La coloration disparaît par oxydation en même temps que les ions Fe^{++} .

Le nombre des indicateurs possibles est *a priori* considérable par suite du grand nombre de réactifs organiques des différents ions proposés ces dernières années.

Nous avons étudié à titre d'exemples, les composés colorés obtenus avec les ions du fer au moyen des réactifs suivants : diméthylglyoxime, acide thioglycolique, formaldoxime, acide salicylique, hydroxyquinoléine, etc...

La diméthylglyoxime ferreuse constitue un bon indicateur d'oxydo-réduction en milieu faiblement alcalin.

L'un des problèmes les plus importants de l'analyse volumétrique est encore la détermination de la fin des réactions utilisées. En acidimétrie la solution a été apportée par l'utilisation des indicateurs de p_H . En ce qui concerne les réactions d'oxydo-réduction on a dû se limiter pendant longtemps à l'emploi de solutions titrantes colorées comme le permanganate de potassium dont un léger excès colore la solution, ou comme l'iode dont l'excès est facilement mis en évidence par l'empois d'amidon. Le bichromate, le bromate, les sels cériques, etc., ne pouvaient être utilisés. Les efforts ont porté dans deux voies nouvelles :

1° Mesurer le potentiel d'oxydation en fonction de la quantité de solution étalon ajoutée. La fin de la réaction est marquée par une variation brusque de potentiel et l'examen de la courbe correspondante permet de déterminer exactement la fin de la réaction.

2° Rechercher des indicateurs d'oxydo-réduction, c'est-à-dire des corps susceptibles de changer de couleur à un potentiel d'oxydation convenable.

Indicateurs d'oxydo-réduction. — On a proposé surtout des corps organiques (1) (amines, thiazines, indophénols, etc.) qui peuvent exister sous deux états, une forme oxydée et une forme réduite diversement colorées, le passage de l'une à l'autre étant réversible.

Pour les besoins de l'analyse quelques-uns seulement de ces composés présentent un réel intérêt, ce sont des dérivés de la diphenylamine (2) et en particulier l'acide diphenylamine sulfonique (3). Cet indicateur vire vers 0,83 volt en milieu acide fort et peut être utilisé dans un grand nombre de dosages avec le bichromate et avec le permanganate.

Il existe un autre indicateur, très utile, d'un type différent, c'est l'o-phénanthroline ferreuse $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$, ion complexe du fer avec la phénanthroline (4).

Nouveaux indicateurs. — L'existence de l'o-phénanthroline ferreuse nous a donné l'idée de chercher d'autres indicateurs complexes d'oxydo-réduction.

Il est facile de trouver parmi les ions minéraux des systèmes oxydo-réducteurs réversibles. Prenons comme exemple Fe^{++} , Fe^{+++} . L'un des ions peut être mis en évidence au moyen de l'un de ses réactifs analytiques. Ainsi Fe^{+++} peut être caractérisé par addition de sulfocyanure en donnant une coloration rouge. Le sulfocyanure ferrique fonctionne comme indicateur d'oxydo-réduction. En effet, si les ions Fe^{+++} disparaissent par réduction, la coloration rouge disparaît aussi d'une façon réversible. Pratiquement, on ne peut guère utiliser le sulfocyanure ferrique comme indicateur, la coloration n'est sensible que pour des concentrations de réactifs déjà importantes. Mais au cours de ces dernières années de nombreux réactifs très sensibles des différents ions ont été décrits (5). Nous avons la possibilité de trouver parmi ces composés colorés un certain nombre d'indicateurs d'oxydo-réduction nouveaux.

Avant d'entreprendre l'étude de ces nouveaux indicateurs, il importe de préciser quelles sont les qualités que doit avoir un bon indicateur d'oxydo-réduction.

1. *Réversibilité.* — Il doit être réversible sous peine de destruction avant la fin du dosage.

2. *Sensibilité.* — L'oxydation (ou la réduction) de l'indicateur ne doit consommer qu'une quantité négligeable de solution titrante. La coloration doit donc être perceptible pour une concentration très faible de l'indicateur.

Enfin il est nécessaire de déterminer le potentiel au voisinage duquel l'indicateur change de couleur afin de prévoir dans quels cas on pourra l'utiliser. L'influence du p_H doit alors être prise en considération.

Mesure des potentiels d'oxydo-réduction.

Les potentiels ont été déterminés par la méthode usuelle.

Electrode indicatrice. — Elle est constituée par un fil de platine décapé par chauffage avec du mélange sulfochromique. L'électrode est conservée dans l'intervalle des mesures dans le mélange sulfochromique. Après une série de mesures l'électrode est vérifiée par détermination du potentiel d'une solution connue. Nous employons à cet effet une solution équimoléculaire Fe^{+++} - Fe^{++} en milieu $ClHN$. Cette solution est tamponnée au point de vue oxydo-réduction à un potentiel de 0,73 volt.

Electrode de référence. — Nous avons utilisé l'électrode au calomel avec solution de chlorure de potassium saturé. Le liquide de jonction est renouvelable aisément après chaque mesure.

Potentiel par rapport à celui de l'électrode normale d'hydrogène : — 0,25 volt.

Détermination du potentiel. — Méthode d'opposition au moyen d'un potentiomètre. Microampèremètre.

Précision. — Les résultats sont ainsi déterminés à 0,01 v. près. Les causes d'erreur : influence des sels en solution, imprécision de 0,1 dans la constance du p_H , influence de la température, etc., ne permettent pas une meilleure approximation. Cette précision est suffisante pour l'étude des indicateurs d'oxydo-réduction.

Tous les potentiels indiqués ont été rapportés à celui de l'électrode d'hydrogène.

Détermination du p_H . — Il a été déterminé au moyen de l'électrode de verre.

La diméthylglyoxime ferreuse indicateur d'oxydo-réduction.

Nous prendrons comme exemple la diméthylglyoxime ferreuse. Nous étudierons : l'influence du p_H , le potentiel d'oxydation du système et le potentiel de décoloration à différentes concentrations. Pour les autres indicateurs étudiés ensuite, nous nous contenterons de donner les résultats.

Réaction de coloration (6). — Les ions Fe^{++} et Fe^{+++} donnent avec la diméthylglyoxime des molécules peu dissociées :



Le composé ferrique est peu coloré, le composé ferreux est rouge et de constitution analogue à celle du composé insoluble de nickel. La coloration est si intense que l'on peut déceler 10^{-8} gramme de fer ferreux par centimètre cube de solution.

Influence du p_H . — La réaction (I) montre que la concentration des ions H^+ intervient. Dès p_H 7 et en milieu plus acide la coloration disparaît.

D'autre part en milieu fortement alcalin le composé est détruit.

Le maximum de sensibilité a lieu vers p_H 9. Nous étudierons le réactif à p_H 9,4 en milieu tampon de p_H : ammoniacque et chlorure d'ammonium.

Etude potentiométrique de l'oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse.

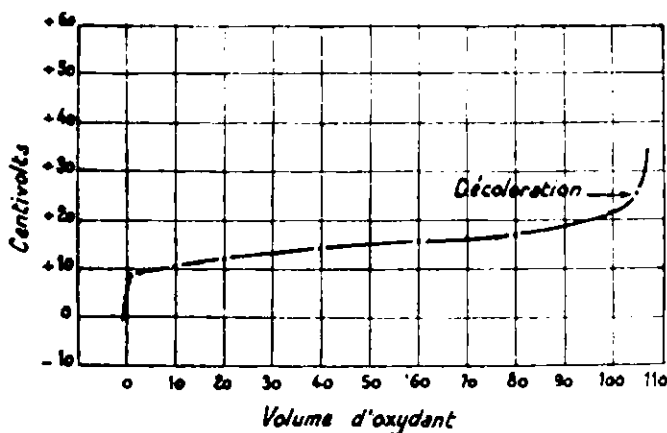
Nous allons étudier potentiométriquement l'oxydation du système diméthylglyoxime ferreuse, diméthylglyoxime ferrique et déterminer le potentiel auquel la coloration due à la diméthylglyoxime disparaît :

Réactifs. — Solution alcoolique saturée de diméthylglyoxime environ M/10.

Solution de chlorure ferrique N/10.

Solution tampon $HONH_2 + ClNH_4$ contenant $HONH_2$ concentrée (environ 15 N) $65\text{ cm}^3 + ClNH_4$, 50 g. par litre.

Mode opératoire. — Mélanger les quantités convenables de chlorure ferrique et de diméthylglyoxime, ajouter ensuite 100 cm^3 du mélange tampon, puis un peu d'hydrosulfite de sodium pour réduire le fer à l'état ferreux. La coloration rouge apparaît alors. Faire ensuite tomber au moyen d'une burette du persulfate de sodium environ N/10. Agiter et noter le potentiel en fonction de la quantité d'oxydant ajoutée.



1. Résultats obtenus avec un grand excès de diméthylglyoxime ; la solution aqueuse en est saturée.

Diméthylglyoxime : 40 cm^3 .

Chlorure ferrique : 4 cm^3 .

V	E	$\Delta E/\Delta V$	$\Delta_2 E/\Delta_2 V$
0	+ 0,04		
1	+ 0,08	+ 4	- 3,4
10	+ 0,10	+ 0,6	- 0,4
20	+ 0,12	+ 0,2	- 0,1
40	+ 0,14	+ 0,1	- 0,025
60	+ 0,155	+ 0,075	0
80	+ 0,17	+ 0,075	+ 0,15
100	+ 0,215	+ 0,225	+ 0,475
105 décoloration	+ 0,25	+ 0,7	

Résultats reportés sur le graphique ci-dessus.

V représente le nombre de gouttes de persulfate ajouté ;

E indique le potentiel en volts ;

$\frac{\Delta E}{\Delta V}$ représente la pente de la courbe ;

$\frac{\Delta_2 E}{\Delta_2 V}$ donne la variation de la pente de la courbe.

Le point d'inflexion de la courbe est indiquée par le changement de signe de $\frac{\Delta_2 E}{\Delta_2 V}$. Il correspond au potentiel normal du système (concentrations égales de corps oxydé et de corps non oxydé).

Le potentiel normal est ici de 0,155 v.

La décoloration a lieu lorsqu'il reste très peu de diméthylglyoxime ferreuse : + 0,25 v.

2. Il est utile de savoir si ces résultats dépendent des concentrations des réactifs utilisés. Nous allons effectuer maintenant une détermination dans laquelle la diméthylglyoxime sera seulement en très léger excès par rapport au fer ferreux.

Diméthylglyoxime : 4,5 cm³.

Chlorure ferrique : 2 cm³.

V	E	V	E
0	- 0,25	40	+ 0,22
5	+ 0,08	50	+ 0,24 décoloration
10	+ 0,12	60	+ 0,29
20	+ 0,14	65	+ 0,35
30	+ 0,17		

On constate que le potentiel d'abord très bas, par suite de la présence d'un peu d'hydrosulfite monte rapidement pour atteindre le palier qui correspond à l'oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse en diméthylglyoxime ferrique. Le potentiel normal est de 0,16 v. La décoloration a lieu à 0,24 v. Le potentiel monte ensuite très rapidement, l'oxydation étant pratiquement terminée.

Conclusion. — La concentration des réactifs n'a qu'une influence négligeable sur le potentiel de décoloration de la diméthylglyoxime ferreuse.

3. Nous déterminons maintenant le potentiel de virage avec une quantité de diméthylglyoxime ferreuse égale à ce qui sera utilisé dans un dosage lorsque la diméthylglyoxime ferreuse servira d'indicateur.

Diméthylglyoxime : 3 gouttes.

Chlorure ferrique N/50 : une goutte.

Volume de la solution : 100 cm³.

L'oxydation est faite au moyen de persulfate N/100.

Dans ces conditions, la décoloration a lieu à 0,26 v., valeur sensiblement égale à celle trouvée précédemment.

Conclusion. — La diméthylglyoxime ferreuse est un bon indicateur d'oxydo-réduction, réversible, très sensible puisqu'il suffit d'une goutte de solution N/50 pour obtenir une teinte perceptible ; on pourra l'utiliser avec avantage dans les dosages en milieu ammoniacal. Potentiel de virage + 0,25 v. à p_H 9,4.

Comment fonctionne l'indicateur.

Plusieurs hypothèses sont possibles :

1° Le système oxydo-réducteur réversible Fe^{++} , Fe^{+++} est oxydé et la décoloration est due à la disparition des ions Fe^{++} .

2° C'est la diméthylglyoxime qui peut constituer avec ses produits d'oxydation un système oxydo-réducteur et la disparition de la diméthylglyoxime entraîne la disparition de la coloration.

3° La diméthylglyoxime ferreuse est une molécule complexe extrêmement peu dissociée qui forme avec ses produits d'oxydation un système oxydo-réducteur réversible.

En vue de déterminer laquelle de ces hypothèses est justifiée, nous avons étudié potentiométriquement l'oxydation de Fe^{++} d'une part, l'oxydation de la diméthylglyoxime d'autre part.

Système oxydo-réducteur Fe^{++} , Fe^{+++} . — A p_H 9,4, la concentration des ions ferriques en solution est extrêmement faible. Quant aux ions ferreux ils existent en solution dans le mélange $ClNH_4 + OHNH_4$ mais l'oxydation par l'air est rapide. Si on laisse oxyder le fer ferreux dans ces conditions le potentiel atteint rapidement 0,25 v. et à ce moment la quantité d'ions ferreux restants n'est plus décelable par la diméthylglyoxime.

Si au contraire, on ajoute dès le début de la diméthylglyoxime, le fer ferreux est complexé et l'oxydation par l'air a lieu très lentement.

Oxydation de la diméthylglyoxime. — A une solution de diméthylglyoxime à p_H 9,4 nous ajoutons peu à peu du persulfate N/10. Le potentiel monte rapidement en fonction de la quantité de persulfate ajoutée.

Aucune oxydation n'est constatée.

Conclusion. — La première hypothèse semble justifiée. Il n'y a pas d'oxydation de la diméthylglyoxime. L'oxydation de la diméthylglyoxime ferreuse a lieu aux mêmes potentiels que celle du fer ferreux.

Cependant, le fer ferreux est bien complexé par la diméthylglyoxime, mais le complexe n'est pas suffisamment stable pour que cela entraîne une variation notable du potentiel d'oxydation.

En résumé, on ne peut pas considérer le système diméthylglyoxime ferreux, diméthylglyoxime ferrique comme très différent du système fer ferreux-fer ferrique au point de vue de l'oxydation.

Autres indicateurs d'oxydo-réduction.

On peut classer ces indicateurs complexes d'oxydo-réduction en trois catégories suivant qu'ils correspondent à l'une ou l'autre des trois hypothèses précédentes.

1° Le système oxydo-réducteur réversible utilisé est constitué par des ions inorganiques. C'est le cas de la diméthylglyoxime ferreuse.

Nous verrons que l'on peut parfois utiliser des systèmes non réversibles.

Exemple : Le nitroprussiate de sodium donne avec les sulfures en milieu alcalin une coloration violette très sensible. Le système oxydo-réducteur S^{--} , S n'est pas réversible. On peut l'utiliser moyennant certaines précautions.

Potentiel de virage : 0,00 v. à p_H 9,4.

2. Le système oxydo-réducteur utilisé est constitué par des composés organiques. Dans ces conditions, il est plus difficile de trouver des systèmes réversibles.

Exemples : les ions CrO_4^{--} donnent avec la diphenylcarbazide ou avec la diphenylcarbazone une coloration violette en milieu acide (7).

Le système diphenylcarbazone, produits d'oxydation de la diphenylcarbazone n'est pas réversible. On peut cependant utiliser l'indicateur dans la bromatométrie de l'arsenic en milieu très acide.

Autre exemple : L'alizarine S donne avec les sels de zirconium une coloration rouge en milieu acide (8). Le système alizarine S , produits d'oxydation de l'alizarine S est irréversible ; le système alizarine S , produits de réduction de l'alizarine S est partiellement réversible.

On peut utiliser ces deux systèmes en milieu acide ; le premier à 0,95 v., le second à 0,25 v., 0,35 v.

3° Il y a formation d'un complexe très stable.

Exemple : l'*o*-phénanthroline ferreuse $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{++}$.

C'est un excellent indicateur décrit par G. H. Walden, L. P. Hammett et R. P. Chapman (4). Son potentiel d'oxydation 1,15 v. est bien supérieur au potentiel du système Fe^{++} , Fe^{+++} 0,73 v.

Indicateurs utilisant les ions du fer.

Nous avons étudié un certain nombre de réactifs des ions ferreux et ferriques. Nous donnons seulement les résultats.

Acide thioglycolique. — En milieu alcalin, p_H 7 à p_H 10, coloration violette avec le fer ferrique (9).

Limite de sensibilité : $5 \cdot 10^{-7}$ grammes de fer par cm^3 .

La coloration violette disparaît par réduction à — 0,20 v., — 0,25 v. par réduction réversible de l'acide thioglycolique.

Décoloration à + 0,10 v. par oxydation irréversible de l'acide thioglycolique.

Formaldoxime (10). — Avec Fe^{+++} coloration violette en milieu $OHNa$ N . Sensibilité, 10^{-7} .

Décoloration par oxydation irréversible de la formaldoxime à + 0,20 v., + 0,30 v.

Décoloration par réduction imparfaitement réversible de la formaldoxime à + 0,10 v., + 0,15 v.

Acide sulfosalicylique. — A p_H 3, avec Fe^{+++} , coloration violet rouge. Sensibilité, $2 \cdot 10^{-7}$. Virage à + 0,20 v.

Pyrocatéchine. — A p_H 3 coloration verte. Virage vers 0,45.

8-Hydroxyquinoléine. — A p_H 2-3 coloration verte avec Fe^{+++} . Décoloration vers 0,60-0,70 v.

Pyramidon. — Milieu C1H N/2. Avec Fe^{+++} . Coloration violette. Décoloration à 0,60-0,70 v.

Avec tous ces réactifs, la décoloration a lieu par réduction de Fe^{+++} .

BIBLIOGRAPHIE

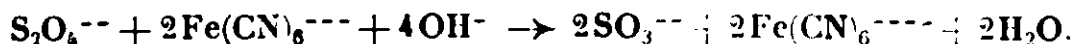
- (1) W. M. CLARK, « The determination of hydrogen ions », 1928. — L. MICHAELIS, « Oxydations-Reductions Potentielle », 1933.
- (2) J. KNOP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 263.
- (3) L. A. SARVER et I. M. KOLTHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 2903.
- (4) G. H. WALDEN, L. P. HAMMETT et R. P. CHAPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2649.
- (5) F. FEIGL, « Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen ». « Table des Réactifs pour l'Analyse minérale » de la Commission de l'Union internationale de Chimie, 1938.
- (6) P. SLAWIK, *Chem. Ztg.*, 1912, 36, 54. — L. TSCHUGAEFF et B. ORELKIN, *Z. anorg. Chem.*, 1914, 89, 401.
- (7) P. CAZENEUVE, *C. R.*, 1900, 131, 346.
- (8) J. H. de BOBBE, *Chem. Weekblad*, 1924, 21, 404.
- (9) E. LYONS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1916.
- (10) G. DENIGÈS, *C. R.*, 1932, 194, 895.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 101. — La diméthylglyoxime ferreuse indicateur d'oxydo-réduction dans la titrimétrie des hydrosulfites au moyen du ferricyanure; par G. CHARLOT.

(27.2.1939.)

Les hydrosulfites peuvent être titrés au moyen du ferricyanure de potassium :



La fin de la réaction peut être déterminée par potentiométrie en opérant en milieu alcalin (1). On peut aussi mettre en évidence l'apparition du ferricyanure en excès au moyen d'un peu de fer ferreux qui donne alors la coloration bleue de ferricyanure ferreux.

Ici nous avons mis en évidence la fin de la réaction au moyen de

(1) C. DEL FRESNO et L. VALDÉS, *Z. anorg. Chem.*, 1929, 183, 258.

la diméthylglyoxime ferreuse utilisée comme indicateur d'oxydo-réduction (voir le mémoire précédent).

Potentiométrie de la réaction. — Nous avons déterminé le potentiel d'oxydo-réduction du système hydrosulfite-ferricyanure à p_H 9,4 en fonction de la quantité de ferricyanure N/10 ajouté. Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous et sur la courbe correspondante.

I	II	III	IV	I	II	III	IV
	∇				∇		
0,00 cm ³	— 0,32			5,40 cm ³	+ 0,26	1800	— 800
1,00	— 0,315	5	5	5,45	+ 0,35	1000	— 730
2,00	— 0,305	10	0	5,60	+ 0,35	270	— 230
3,00	— 0,295	10	5	6,60	+ 0,39	40	— 20
4,00	— 0,28	15	45	8,60	+ 0,43	20	— 10
5,00	— 0,22	60	115	10,60	+ 0,45	10	— 5
5,20	— 0,185	175	1675	14,60	+ 0,47	5	— 2
5,30	0,00	1850	1550	18,60	+ 0,48	2	
5,35	+ 0,17	3400	— 1600				

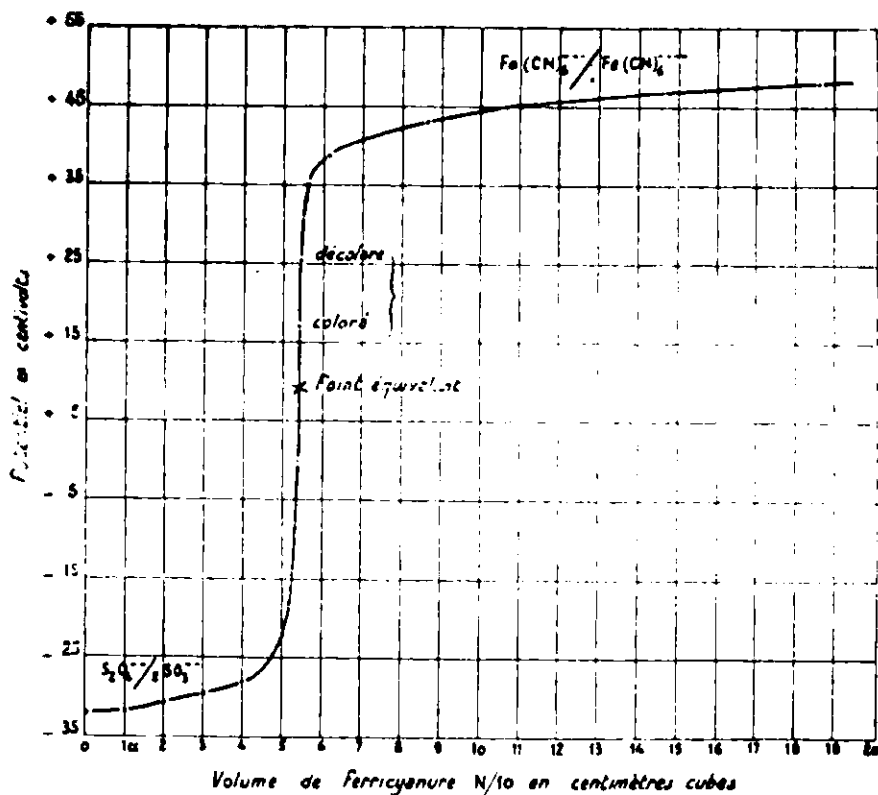
La colonne I indique le nombre de centimètres cubes de ferricyanure N/10 ajouté.

La colonne II donne les potentiels en volts.

La colonne III indique la pente de la courbe en millivolts par centimètre cube.

La colonne IV indique la variation de la pente de la courbe, ce qui permet de déterminer le point d'inflexion qui correspond au point équivalent du système : 0,085 v. Or la diméthylglyoxime ferreuse vire à 0,25 v.

On peut donc l'utiliser comme indicateur d'oxydo-réduction.



Mode opératoire pour le dosage des hydrosulfites au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse. — Placer dans le récipient une goutte de chlorure ferrique environ N/50, puis 4-5 gouttes de diméthylglyoxime en solution alcoolique saturée. Amener à 100 cm³, ajouter 7 cm³ environ d'ammoniaque concentrée et 5 grammes de chlorure d'ammonium, afin de tamponner la solution vers p_H 9,4. Ajouter l'hydrosulfite à titrer. La coloration rouge due à la diméthylglyoxime ferreuse apparaît alors. Faire tomber en agitant le ferricyanure de potassium titré contenu dans une burette jusqu'à virage du rouge au jaune pâle. L'indicateur est parfaitement réversible et le virage est extrêmement net avec des solutions N/10. On peut opérer avec des solutions N/50.

Il n'y a pas de correction due à l'oxydation de l'indicateur puisque l'on est parti de l'indicateur déjà oxydé. Mais le virage s'opère à 0,25 v. et le point équivalent du dosage est à 0,09 v. (potentiels rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène). On est ainsi conduit à mettre une goutte de ferricyanure N/10 en excès.

Afin d'éviter l'oxydation due à l'air, pendant le titrage, on doit opérer dans un courant d'azote. Cependant l'oxydation est ici moins rapide qu'en milieu fortement alcalin et le dosage peut être terminé en un temps extrêmement court, grâce à la facilité avec laquelle on observe le virage.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles.)

N° 102. — Contribution à l'étude des sois (22^e note). De la nécessité de préciser ce que l'on appelle « argile »; par J. CLARENS et J. LACROIX.

(1.3.1939.)

On peut définir et évaluer l'argile au sens agronomique du mot par sa propriété essentielle qui est de fixer des réserves qui satisferont ultérieurement aux besoins des plantes.

Cette propriété, mesurable, peut appartenir à des minéraux qui ne sont pas classés par les minéralogistes sous le nom d'argile. Elle appartient d'ailleurs aux matières humiques qu'il serait ainsi logique de réunir à l'argile sous une dénomination commune.

Malgré le droit de priorité de l'agronomie sur le terme argile, nous proposons pour éviter toute confusion de laisser le terme d'argile aux minéralogistes et de désigner l'argile dans le sens agronomique du mot par le terme « agrargile ».

Dans un article publié dans les *Annales Agronomiques* (octobre 1938) M. G. Barbier a dégagé, fort nettement d'ailleurs, « quelques idées générales suggérées par la Conférence des II^e et V^e Commissions de l'Association Internationale de la Science du sol (Helsinki, juillet 1938) ».

Un des chapitres traite de la « nécessité de préciser ce que l'on

appelle « argile » ». Le professeur Jacob (Berlin) dans un rapport dont M. G. Barbier a bien voulu nous donner communication, a montré l'Insuffisance des diverses définitions actuelles de l'argile.

Nous tenons à rappeler que dans des notes antérieures et en particulier dans une note datée du 16.6.1936, publiée dans le *Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 2057 sous le titre « De « l'argile » au sens agronomique du mot », nous avons envisagé ce problème et proposé des solutions sur lesquelles l'un de nous est revenu dans : « J. Clarens. Précis de physique et de chimie minérale agricoles », en particulier p. 13 et 18.

Pour mieux montrer la correspondance des solutions que nous avons proposées aux préoccupations de la Conférence d'Helsinki, nous envisagerons ces dernières, avec des précisions supplémentaires s'il est nécessaire, telles qu'elles sont exposées dans le résumé de M. G. Barbier.

On lit dans ce résumé : « L'argile est définie par les pédologues comme l'ensemble des particules minérales d'un diamètre inférieur à une certaine valeur (généralement $2\ \mu$) ». Cette définition des pédologues est naturellement adoptée par beaucoup d'agronomes fort férus de pédologie. Une définition est libre, mais faut-il encore qu'elle soit logique. Nous avons dit (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 2067) : « La participation du sable grossier au pouvoir tampon en bases autres que l'alumine est faible mais non négligeable; la participation des éléments de $100\ \mu$ à $2\ \mu$ y sera beaucoup plus grande. Il est donc parfaitement arbitraire de limiter à $2\ \mu$ les dimensions des éléments qui doivent constituer le « complexe absorbant » ».

Autre proposition : « A l'heure actuelle se manifeste une tendance très nette à définir l'argile d'un point de vue minéralogique : l'argile serait alors un mélange de substances dont chacune est minéralogiquement bien définie, et compte parmi les espèces que les minéralogistes appellent argiles... Néanmoins, deux séries de faits suggèrent qu'une définition strictement minéralogique de l'argile serait trop exclusive : 1° Au cours d'une excursion à Espoo (environs d'Helsinki) il nous a été donné de voir des dépôts d'origine glaciaire, provenant d'une sédimentation dans l'eau de matériaux morainiques. La finesse de ces dépôts, leur très grande plasticité, l'ensemble de leurs propriétés physico-chimiques et le fait qu'ils constituent d'excellentes matières premières pour la briqueterie, ne permettent pas de leur refuser le nom d'argiles. Cependant, à l'examen microscopique, ces dépôts se révèlent comme essentiellement constitués par les éléments de roches granitiques finement broyées (trituration par les glaces), conservés dans un état de fraîcheur quasi parfaite, même dans l'horizon éluvial des podzols auxquels ils ont donné naissance. L'argile apparaît donc ici comme le résultat d'une action essentiellement mécanique et non chimique, comme c'est le cas en d'autres régions... »

Une expérimentation très simple permet de reproduire au laboratoire de semblables faits (*Bull. Soc. Chim.*, 1936, p. 2059) : il suffit de porphyriser un authentique feldspath non altéré. La poudre obtenue donne dans l'eau une suspension stable; traitée par une solution acide de concentration faible (sensiblement $n/10$), elle

donne après centrifugation un clot absorbant des volumes de solution de plus en plus grands, en renouvelant les traitements par la solution acide. Sa plasticité est faible, mais cette propriété tient à la forme lamellaire des particules, et l'on conçoit que dans un dépôt glaciaire la pulvérisation du feldspath par glissement sous pression donne des éléments feuilletés dont l'accrolement pourra se faire par des surfaces, tandis que dans un porphyriseur à boulets, par des chocs répétés sans direction privilégiée, on n'obtiendra que des éléments globulaires ne s'accrochant, grâce au colloïde dont ils sont revêtus, que par des points isolés.

L'altération par les acides ne se faisant qu'à la surface des éléments, sous une très faible épaisseur, l'échantillon sera encore *essentiellement* composé d'éléments feldspathiques. Dès lors était démontrée bien avant la conférence d'Helsinki et à peu de frais une de ses conclusions, que voici : « En résumé, il peut exister dans les sols des composés minéraux, cristallisés ou non qui jouissent d'un ensemble de propriétés (finesse, pouvoir absorbant, plasticité) caractéristiques de ce qui est communément appelé argile, et qui diffèrent cependant des minéraux cristallisés que les minéralogistes dénomment argiles ».

La suite naturelle de cette constatation à retardement a été que : « Il conviendrait peut-être de réserver à ces derniers minéraux une autre dénomination, par exemple le terme phyllite employé par les minéralogistes français ».

D'abord il semble incontestable que les agronomes ont sur le terme argile un droit de priorité ; on le trouve employé dans un sens évidemment agronomique, parfois un peu modifié suivant les provinces, dès le XI^e siècle (Littré) ; il est fréquent dans Olivier de Serres et Bernard Palissy. Néanmoins il serait probablement difficile d'obtenir l'adhésion unanime des minéralogistes, et la confusion pourrait subsister longtemps. D'ailleurs les puristes ne manqueraient pas de protester contre l'impropriété du terme « phyllite » qui ne peut s'appliquer raisonnablement à toutes les argiles minéralogiques.

L'un de nous (J. Clarens. *loc. cit.*, p. 18) a déjà proposé de désigner les terres argileuses plastiques sous le nom de terres « argiloïdes », faisant ainsi une concession aux minéralogistes qui conserveraient le terme argile, et les terres à éléments très fins non plastiques sous le nom de terres poussiéreuses, en faisant remarquer que par un traitement convenable les secondes peuvent devenir « argiloïdes ».

Dans un but d'unification il nous semble actuellement préférable de définir les terres argileuses (argiloïdes et poussiéreuses) par leur propriété fondamentale, indépendante des conditions physiques, qui est la propriété d'absorber certains éléments, les bases en particulier, pour les céder ultérieurement aux végétaux au fur et à mesure de leurs besoins. L'argile serait alors définie par ce pouvoir absorbant que nous avons étudié précédemment dans diverses notes, et qui s'exprime numériquement par la valeur du segment $AB = OA + OB$, OA mesurant la quantité d'acide qu'un poids déterminé de sol peut saturer sans que le p_H de la solution

descende au-dessous de 6 (approximativement point de solubilisation de l'ion Al), OB la quantité de baryte qu'un échantillon de sol, de même masse que le précédent, peut absorber avant que l'hydrolyse des sels obtenus soit notable.

Nous allons voir que cette définition s'applique au feldspath dont la simple porphyrisation, comme il a été constaté plus haut, peut donner une argile au sens agronomique, et à d'autres minéraux qui ne sont pas des argiles au sens agronomique du mot, au mica par exemple.

Pour la détermination de OA et de OB nous appliquerons la méthode suivie dans l'étude des terres. On la trouvera exposée en détail dans plusieurs des notes précédentes, en particulier dans le *Ball. Soc. Chim.*, 1935. p. 1885.

Nous donnons les résultats qui permettent la construction d'un graphique donnant la position des points A et B. L'unité choisie est le cm^3 de solution $n/10$.

Commençons par le mica. Les échantillons de mica porphyrisé sont de 1 g.

Détermination de OA. Le premier nombre exprime la quantité d'acide employée, le second la quantité d'acide restant dans le liquide surnageant le dépôt, le troisième la quantité d'aluminium existant dans cette solution.

1, 0, 0,1; 2, 0, 0,9; 3, 0, 1,85; 4, 0, 2,75.

En construisant un graphique, les quantités d'acide employées étant portées en abscisses, les quantités d'acide restant et aussi les quantités d'aluminium en ordonnées, on trouve que $OA = 0,95$. 1 g. de mica peut absorber $0,95 \text{ cm}^3 n/10$ d'acide nitrique avant que le p_H ne descende au-dessous de 6 environ.

Détermination de OB. Le premier nombre exprime la quantité de baryte employée, le deuxième la quantité de baryte restée en solution après agitation prolongée.

1, 0,25; 1,5, 0,45; 1,75, 0,57; 2, 0,70.

Sur un graphique les points représentant les résultats expérimentaux sont sur une droite qui coupe l'axe des abscisses en un point B d'abscisse 0,45. 1 g. de mica peut fixer 0,45 de baryte pour donner des sels de baryum peu hydrolysables.

Donc pour 1 g. de mica, $OA + OB = 1,4$.

Passons au feldspath. Il nous semble inutile de donner le détail des expériences. On trouve pour 2 g. de l'échantillon obtenu par porphyrisation : $OA = 1,4$ et OB sensiblement nul.

A poids égal et pour l'état de pulvérisation réalisé, le mica constitue, au point de vue fonctionnel, une meilleure argile que le feldspath.

Il est à remarquer qu'on modifierait les propriétés absorbantes de l'un et de l'autre par pulvérisation plus poussée ou par des actions sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister ici.

il est à remarquer que cette définition de l'argile agronomique par la valeur du segment AB pourrait aussi s'appliquer à la ma-

tière organique des sols (J. Clarens, *loc. cit.*, p. 34 : « Beaucoup des propriétés des silicates appartiennent aussi aux humates, ce qui s'explique par leur commune complexité et la présence dans les uns et les autres d'hydrogènes acides et d'oxhydriles basiques susceptibles d'être remplacés les uns par des radicaux d'acides, les autres par les métaux »).

Mais tenons-nous en pour le moment à la partie minérale du sol. Pour ne pas trop bouleverser les habitudes acquises nous proposons de conserver le mot argile mais avec un préfixe destiné à éviter toute confusion avec l'argile des minéralogistes. Le terme « agrargile » nous semble convenable, mais nous admettons parfaitement la possibilité de trouver mieux.

L'« agrargile » sera souvent plastique, mais pas forcément.

Elle comprendra tous les éléments minéraux, quelles que soient leur origine minéralogique et leurs dimensions, qui interviendront dans la valeur AB définie plus haut.

Certains de ces éléments auront encore un noyau intact dont la nature minéralogique pourra être déterminée mais n'aura actuellement qu'une médiocre importance, puisque la partie réellement « agrargileuse » sera constituée par une couche d'épaisseur très faible à la périphérie du noyau ; par actions mécaniques, par dessiccation, ces éléments seront décapés offrant des surfaces neuves à l'attaque des divers réactifs, mais la poussière provenant du décapage sera à cause de sa finesse probablement la partie la plus active de l'« agrargile », et dans la plupart des cas elle n'aura conservé qu'un très vague souvenir des minéraux qui lui ont donné naissance, car elle a été le siège de nombreuses réactions : réactions d'échanges entre ions métalliques y compris l'ion H, fixation de radicaux d'acides, principalement de radicaux phosphoriques et aussi de radicaux d'acides humiques.

On pourra encore trouver dans une couche déterminée divers produits résultant de précipitations dans les liquides d'infiltration : silice, alumine, oxydes ferriques, ces derniers pouvant provenir aussi de l'oxydation d'acides organiques dans lesquels le fer fait partie de l'anion.

De la multiplicité de ses formes découle la nécessité de définir l'« agrargile » par des propriétés communes à ses divers éléments ; deux semblent particulièrement importantes : le pouvoir tampon actuel vis-à-vis des acides (OA) et le pouvoir tampon maximum que l'argile peut acquérir (AB), les deux étant susceptibles d'une évaluation précise.

N° 103. — Essais de synthèses asymétriques ; par René BOUSSET.

(4.3.1939.)

Déshydratation du para-méthyl-cyclohexanol par des acides optiquement actifs. Résultats négatifs : le méthylcyclohexène 1.3 obtenu est inactif.

Parmi les réactions dont on peut supposer qu'elles permettront peut-être une synthèse asymétrique, le choix de celle-ci était justifié par les considérations suivantes :

Elle se produit directement, sans réaction intermédiaire.

A cause de cela, elle est capable d'excellents rendements.

Ces rendements pourraient être mesurés, s'il était besoin, avec une grande précision.

Le méthylcyclohexène 1.3 déjà étudié optiquement, possède un pouvoir rotatoire assez élevé, de l'ordre de 110° .

De telle sorte que si, dans nos essais, la déshydratation eut été tant soit peu dissymétrique, nous aurions eu de fortes chances de le constater. Il n'en fut rien. L'un d'eux, ancien, nous ayant laissé quelque doute, car il avait donné un carbure légèrement actif, nous avons repris récemment ces essais, avec toutes les précautions imposées par la nature même du problème, précautions expérimentales qu'il ne serait utile de détailler que si nous avions obtenu un résultat positif. Nous résumerons donc simplement, en n'indiquant toutefois que ce qui peut présenter quelque intérêt pour des tentatives analogues.

Produits utilisés.

Il est indispensable de s'assurer de la pureté du *p*-méthylcyclohexanol et particulièrement de l'absence dans ce produit de son isomère méta, lequel est dissymétrique et peut donner par déshydratation le même carbure que le para.

Un mélange équimoléculaire de l'alcool et d'isocyanate de phényle, à froid, sans solvant, se prend au bout de quelques secondes, en une masse que l'on dissout dans le minimum de benzène, en chauffant légèrement. Après refroidissement on additionne la solution de son volume d'éther de pétrole, et l'on obtient ainsi avec un rendement voisin de la théorie, la phényluréthane F. 125° (alors que celle du méta fond à 96°).

Pour déshydrater cet alcool nous avons employé les corps suivants :

Anhydride camphorique F. 222° faiblement actif, mais dont le sel neutre de K présentait $[\alpha_D] + 40^\circ,5$;

Anhydride dicinnamoyl-tartrique F. 150° , obtenu par chauffage du chlorure de cinnamoyle et de l'acide tartrique, essayé à cause de son fort pouvoir rotatoire $[\alpha_D] + 232^\circ$ selon la littérature, notre produit possédait seulement $[\alpha_D] + 101^\circ$;

Acide camphre-10-sulfonique (ac. de Reyhler) F. 193° $[\alpha_D] + 23^\circ$;

Chlorure de camphre-10-sulfonyle F. 68° $[\alpha_D] + 46^\circ$.

L'anhydride camphorique chauffé progressivement mol. à mol. (1/20) avec le *p*-méthylcyclohexanol jusqu'à 198° ne fournit aucun distillat. Il y a donc seulement formation d'éthers-acides stables, l'alcool distillant à 173° et le carbure à $103-104^\circ$.

Les sels de Na de ces éthers, obtenus en chauffant l'alcoolate et l'anhydride commencent à se décomposer à 180° . Cet essai nous ayant donné autrefois un semblant de résultat, fut repris sur des quantités importantes (1/3 mol.). La décomposition se poursuit

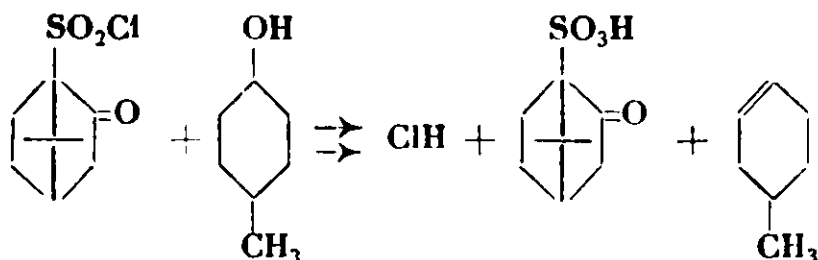
très lentement de 180° à 200°. En 10 heures, nous n'avons obtenu que la moitié de la quantité théorique de carbure, lequel ne présentait aucun pouvoir rotatoire.

La déshydratation par l'anhydride dicinnamoyltartrique est également incomplète et donne un carbure inactif.

Acide de Reyckler. — Au contraire, l'acide de Reyckler déshydrate quantitativement le paraméthylcyclohexanol vers 120°. 1/10 mol. d'acide suffit même à déshydrater une molécule d'alcool, nous avons essayé dans ces conditions et aussi en employant acide et alcool en proportions équimoléculaires. Le poids du distillat, formé d'eau et de carbure est sensiblement le même que celui de l'alcool mis en jeu. Le carbure séparé et séché sur Cl_2Ca distille intégralement à 104° sous 771 mm. C'est donc bien du méthylcyclohexène-1.3, chimiquement pur, mais il est inactif.

Notons aussi que nous avons effectué cette déshydratation par l'acide de Reyckler sur les camphorates acides du premier essai : elle donne aussi le carbure inactif.

Chlorure de l'acide de Reyckler. — Avec ce chlorure, la déshydratation a lieu entre 135° et 137°. Elle est quantitative, selon :



et nous nous en sommes assurés en évaluant, par pesées, le carbure, et l'acide camphre-sulfonique résiduaire (Le résidu de distillation, après une cristallisation dans l'acétate d'éthyle F. 193°). D'autre part, ClH recueilli dans de la potasse titrée fut évalué par acidimétrie. Mais le méthylcyclohexène-1.3 obtenu est encore inactif.

Bien que ces tentatives aient échoué, elles présentent, en un point, un certain intérêt.

Tous les essais de synthèses asymétriques par voie chimique, consistent, dans leur dernière étape, à libérer d'un corps actif, un autre corps susceptible de l'être. Ici nous libérons, du camphorate ou du camphosulfonate de *p*-méthylcyclohexyle, le carbure susceptible d'activité et introduit primitivement dans la réaction sous forme d'un alcool de configuration symétrique.

Autrement dit, l'hypothèse première qui est généralement admise dans ces recherches est celle-ci : Un corps susceptible d'activité, s'il provient de la fragmentation d'une molécule active, peut être ainsi obtenu actif effectivement.

Quant à son degré d'activité, rien ne nous permet de le prévoir : dans cette ignorance complète, qui, s'il était possible, serait encore aggravée du fait que l'activité maximum du même corps optiquement pur est pour le moins incertaine, notre choix doit se fixer sur

les réactions capables de rendements élevés ; dans le cas d'un rendement quantitatif, en effet, le plus faible pouvoir rotatoire permettrait d'affirmer qu'une synthèse est asymétrique.

De ce point de vue, la déshydratation par l'acide de Reyckler ou son chlorure, sans doute applicable à d'autres cyclohexanols para-substitués, méritait d'être signalée.

N° 104. — Note de laboratoire. — Sur la préparation de l'hydrate de phénylglyoxal ; par René BOUSSET.

(4.3.1939.)

Mise au point de l'obtention pratique et de la purification de l'hydrate de phénylglyoxal.

Ayant besoin comme matière première d'hydrate de phénylglyoxal pur, nous avons d'abord essayé de l'obtenir par la méthode qui consiste :

1° A préparer l'isonitroso-acétophénone, par abandon à froid d'un mélange équimoléculaire d'acétophénone, de nitrite d'isoamyle et d'éthylate de sodium.

2° A hydrolyser ce corps, qui est l'oxime aldéhydique du phénylglyoxal, en le traitant successivement par le bisulfite de sodium, l'alcool en présence d'acide acétique. puis l'acide sulfurique dilué.

Or, s'il nous fut possible d'obtenir aisément l'isonitrosoacétophénone avec des rendements acceptables (27 0/0) en produit pur F. 128°, par contre nous ne sommes pas parvenus, malgré de multiples tentatives à le transformer en quantités appréciables d'hydrate de phénylglyoxal.

Aussi avons-nous essayé une autre voie : l'oxydation de l'acétophénone par l'anhydride sélénieux, selon la méthode de Riley. Elle donne de bons résultats : toutefois, ayant rencontré quelques difficultés dans l'obtention du produit pur, nous croyons utile d'indiquer les procédés de préparation et de purification qu'après quelques tâtonnements, nous avons adoptés.

Préparation du phénylglyoxal. — On chauffe une molécule d'acétophénone et une molécule de SeO_2 , avec 500 cm³ d'alcool pendant 70 heures à l'ébullition (réfrigérant ascendant ; et bain-marie indispensable pour éviter les soubresauts). Au bout de ce temps, le mélange ne contient plus ni SeO_2 ni acétophénone. On distille l'alcool, puis on essore, sur pâte de verre, le Se qui y reste intégralement.

Le filtrat est soumis à une première distillation sous pression réduite, dans de simples rectificateurs ; pendant cette première distillation, il y a décomposition d'un peu d'hydrate en eau et phénylglyoxal, laquelle décomposition serait gênante si l'on fractionnait directement avec une colonne. On élimine des têtes Eb. : 50-80/25 mm., incolores et d'odeur fortement aromatique ; puis quelques gouttes Eb. : 80-100/25 mm. Ensuite le vide s'améliore

et l'on recueille la portion intéressante : 134 g. Eb. : 99-148/18 mm. Liquide jaune. Le résidu insignifiant est rejeté.

La portion principale est alors fractionnée par distillation à l'aide d'une colonne spirale. On peut recueillir tout ce qui distille en tête, de 90 à 93°/16 mm. : 92 g. (Nous avons recueilli ces 92 g. en quatre fractions : une goutte de chacune d'elles en présence d'une goutte d'eau donne des cristaux blancs d'hydrate de phénylglyoxal.) En poursuivant la distillation, après quelques gouttes qui passent entre 92 et 130°/16 mm., nous avons recueilli une fraction semi-solide, semi-liquide Eb. : 130-140°/18 mm., puis un liquide Eb. : 142-143°/18 mm. Remarquons que ces queues de distillation — 40 g. environ — dont la présence indique une réaction accessoire qui diminue le rendement en produit désiré, n'apparaissent pas dans des essais préliminaires de préparation, où nous avons chauffé pendant moins de 70 heures. Mais alors, nous nous trouvons gênés par la présence d'acétophénone non oxydée, laquelle distillait en même temps que le phénylglyoxal. Les 92 g. obtenus représentent un rendement de 68,5 0/0, en produit brut, mais déjà voisin de la pureté.

Purification. — Nous avons crû préférable de purifier l'hydrate par cristallisation, plutôt que le phénylglyoxal par distillation.

Le produit brut traité par l'eau en quantité limitée (5 à 6 fois la quantité théorique) se prend en une masse blanc jaunâtre, cette hydratation est fortement exothermique.

Des différents solvants que nous avons essayés pour purifier cet hydrate, c'est l'éther ordinaire qui nous a donné les meilleurs résultats.

Ce choix peut paraître étrange, puisque l'hydrate se dissocie partiellement dans l'éther, ainsi qu'en témoigne la coloration jaune de la solution. Mais c'est peut-être justement cette propriété, et aussi la grande différence de solubilité dans l'éther entre l'hydrate d'une part, et d'autre part, non seulement les impuretés, mais le phénylglyoxal libre, qui permettent d'obtenir immédiatement des cristaux très purs. Quoi qu'il en soit, voici le détail de l'opération effectuée sur 32,4 g. de produit brut, soit environ le tiers de notre préparation.

On dissout l'hydrate dans dix fois son poids d'éther, à l'ébullition et abandonne 12 h. à basse température (0°) dans un erlen bouché : on obtient un premier dépôt de belles aiguilles blanches, soyeuses. Distillant ensuite une partie du solvant, et abandonnant de même dans la glacière, on recueille des cristaux d'aspect identique et de même point de fusion :

		1° dépôt	9 g. 2	F : 91	recristallisé	F : 91
Ether chassé	130 g.	2°	—	2 g. 8	F : 91	—
—	—	70 g.	3°	—	2 g. 1	F : 91
—	—	50 g.	4°	—	2 g. 9	F : 91

En évaporant encore du solvant, on obtient alors des dépôts moins purs : 5,9 g. F. 85-87°. Enfin, on traite le dernier filtrat par son volume d'éther de pétrole qui précipite 2 g. F. 84-85°.

Ces dernières portions F. 84° à 87° peuvent être amenées à fondre à 91° par une nouvelle cristallisation dans l'éther.

Les eaux-mères finalement contiennent encore du phénylglyoxal que nous récupérons avec d'autres résidus par distillation.

Remarquons que les 4 premiers dépôts représentent la moitié du produits brut, et qu'après recristallisation des autres portions solides, on recueille déjà en produit pur, au total, des $\frac{2}{3}$ de la masse de l'hydrate brut.

Le phénylglyoxal pur, libéré de l'hydrate F. 91° , par chauffage au-dessus de 100° , distille entièrement à $97^{\circ}/23$ mm. ou $96^{\circ}/22$ mm.

N° 105. — Appareil destiné aux réactions organo-magnésiennes ; par René BOUSSET.

(4.3.1939.)

Nous décrivons l'ensemble de l'appareil que nous utilisons pour effectuer ces réactions, en attirant l'attention sur le dispositif préconisé dans les cas où l'on doit verser le magnésien sur le réactif.

Après avoir utilisé pendant longtemps les appareils décrits dans les traités et périodiques, et constaté leurs inconvénients lorsque l'on doit opérer en atmosphère inerte, nous adoptons depuis plusieurs années un appareil simple, qui nous donne entière satisfaction.

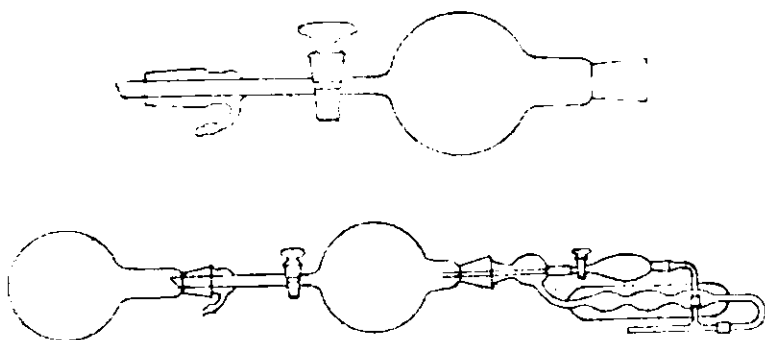
La modification principale, qui justifie cette publication, est le dispositif employé pour verser la solution organo-magnésienne, sur le réactif, quantitativement et à l'abri de l'air. Mais comme ce dispositif est solidaire de l'ensemble de notre mode opératoire, disons d'abord que l'appareil de Francke, lequel se trouve dans le commerce, convient très bien à la préparation des magnésiens, et à leur condensation avec un réactif lorsque celui-ci peut être versé sur le magnésien.

Il suffit d'aménager ainsi cet appareil : raccourcir en l'étirant le tube de l'ampoule à brome, de façon que son extrémité arrive à quelques centimètres au-dessous du rodage du ballon ; réunir le petit tube coudé qui surmonte cette ampoule à l'extrémité supérieure du tube intérieur du réfrigérant par un tube à trois voies, convenablement coudé pour qu'il fasse corps avec l'appareil au cours de l'agitation. La troisième voie, inférieure, est alors réunie par un tube de caoutchouc suffisamment long, à un tube à robinet à 3 voies, dont les deux autres voies communiquent, l'une avec une trompe à vide, l'autre avec un appareil générateur d'un gaz inerte.

Nous employons l'hydrogène. L'appareil est ainsi constitué : deux flacons Deville de 1500 cm^3 dont les tubulures inférieures sont reliées par un tube de caoutchouc d'un mètre. Dans l'un de ces flacons, acide sulfurique au quart ; dans l'autre, Zn distillé en graille. Le col supérieure de celui-ci est bouché par un tube à robinet qui communique avec un laveur hélicoïdal contenant de l'acide sulfurique concentré. Le gaz passe ensuite dans 10 tubes de 40 cm.

de long dont les cinq premiers sont garnis de ponce phosphorique, les cinq autres de pastilles de HOK. Le dernier de ces tubes est relié à un flacon de garde, lequel enfin communique par le robinet à trois voies : 1° avec une trompe ; 2° avec l'appareil de Francke.

(Tout cet ensemble : générateur H, appareil desséchant, flacon de garde, robinet 3 voies, est maintenu sur les parois d'un socle en bois au profil d'un T renversé, et présente un faible encombrement : $45 \times 50 \times 50$ cm. Il peut être transporté d'un seul bloc très aisément grâce à une ouverture formant poignée à la partie supérieure de la paroi verticale.)



Le ballon de l'appareil de Francke contenant le Mg et la trace d'iode réglementaire, en manœuvrant convenablement le robinet à 3 voies et aussi celui qui se trouve sur le flacon contenant le Zn, on y fait le vide, puis on le remplit d'hydrogène, et l'on répète deux autres fois cette opération. On peut alors se séparer de la trompe, et l'on doit rester sous une légère surpression d'hydrogène, ce qu'il est aisé d'obtenir en maintenant soulevé de quelques centimètres le Deville contenant l'acide sulfurique. Grâce à cette surpression, lorsqu'on introduit dans l'ampoule à brome la solution étherée de l'halogénure, puis après l'achèvement du magnésien, celle du réactif, de l'hydrogène s'échappe sans qu'il entre d'air.

L'appareil est monté sur la machine à agiter de M. Grignard ; on dispose une lampe à filament de carbone pour chauffer modérément au début et à la fin de la réaction.

Une objection qui fut présentée est la faible puissance du réfrigérant de l'appareil de Francke, lequel ne possède que trois boules. Mais lorsque l'on a tant soit peu l'habitude de cette préparation, point n'est besoin d'un puissant réfrigérant : on déclenche l'attaque par le magnésium avec une faible quantité d'halogénure, et l'on règle ensuite le débit de telle manière qu'aucun emballement ne se produise.

Opérations dans lesquelles on verse le magnésien sur le réactif.

C'est dans ce cas particulièrement que réside l'intérêt de notre montage. Nous plaçons entre le ballon de l'appareil de Francke, et l'ensemble de sa partie supérieure, un autre ballon dont le col porte le même rodage femelle n° 4 et qui possède une tubulure inférieure d'environ 12 mm. de diamètre. Cette tubulure commu-

nique avec le ballon ordinaire de Francke par l'intermédiaire d'un gros robinet de verre dont la lumière a 5 mm. de diamètre, et elle s'adapte à ce ballon par un rodage mâle même n° 4, surmonté d'un petit dôme soudé extérieurement sur le tube central, et muni d'autre part d'une petite tubulure.

C'est dans ce ballon intermédiaire qu'on fabrique le magnésien après avoir pris soin de placer au fond du ballon, donc à la naissance de la tubulure, au-dessus du robinet, un petit cylindre de toile fine de nickel enroulée, laquelle constitue un filtre parfait.

Dans le ballon inférieur, on mettra la substance sur laquelle doit être versé le magnésien : la petite tubulure du dôme permet de donner à l'inférieur de ce ballon, l'atmosphère convenable d'abord, puis la même pression que le reste de l'appareil.

Tout cet ensemble, faisant corps, peut être placé sur la machine de M. Grignard, ou bien être transporté d'une seule pièce, afin de placer par exemple le ballon inférieur où s'effectue la condensation, dans un mélange réfrigérant.

Enfin ce dispositif se prête parfaitement au rinçage méthodique du ballon où fut préparé le magnésien, et permet ainsi de le faire entrer quantitativement en réaction, sans mettre en contact avec l'air aucune des substances réagissantes.

Nous avons maintes fois utilisé cet appareil, et avons pu apprécier par comparaison, ses avantages sur ceux ordinairement employés : c'est grâce à lui notamment que nous avons pu faire réagir quantitativement le chlorure de bornylmagnésium sur l'anhydride phtalique, sans qu'il se formât trace de phtalate de bornyle (1).

Souvent, au laboratoire, on doit imaginer un appareil approprié à la situation, sans que l'on songe à le signaler. L'importance de la réaction et la sensibilité du réactif de M. Grignard nous ont incités à mentionner cette modification dont l'utilité nous fut expérimentalement prouvée.

N° 106. — Sur la préparation des alcools primaires à l'aide des organomagnésiens ; par Stig VEIBEL, Frank LUNDQVIST, Finn ANDERSEN et Erling FREDERIKSEN.

(6.3.1939.)

On a examiné quelques modes opératoires proposés pour la préparation des alcools primaires par le procédé Grignard, à savoir :

- 1° Réaction entre l'organomagnésien et l'oxyde d'éthylène ;
- 2° (a) Réaction entre l'organomagnésien et le polyoxyméthylène à la température ambiante ;
- 1° (b) Réaction entre l'organomagnésien et le polyoxyméthylène à température élevée.

Les réactions 1 et 2 (a) sont à recommander, et le procédé 2 (b) n'est

(1) R. BOUSSET, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 2182.

à appliquer que dans des cas où l'on ne peut pas se servir des deux autres.

Pour les réactions 2(a) et 3(b) il est essentiel d'éviter les produits de polymérisation cycliques du formaldéhyde. Au lieu de cela il faut se servir des produits de polymérisation à chaîne ouverte, des véritables polyoxyméthylènes.

En appliquant le procédé 2(a) on n'évite pas la formation du formol de l'alcool cherché. De l'autre côté on a montré que le formol est scindé sous l'influence de chlorure d'aluminium anhydre, de sorte que le rendement, par exemple de l'alcool pseudoamylique, est élevé de 4 0/0 jusqu'à 40 0/0.

Parmi les méthodes qui sont appliquées pour la préparation des alcools, la méthode de Grignard se distingue par la multiplicité des modes opératoires qu'elle permet. Grâce à cela on peut avoir le choix entre les alcools tertiaires, secondaires ou bien primaires comme produits de réaction.

Toutefois, en ce qui concerne les alcools primaires, leur préparation par réaction entre un organomagnésien et du formaldéhyde polymérisé présente très souvent des difficultés graves. Même si l'on trouve indiqué dans la littérature des rendements montant jusqu'à 70 0/0 il faut dire que le plus souvent les rendements ne sont pas satisfaisants, car la réaction entre l'organomagnésien et le formaldéhyde est accompagnée par des réactions accessoires ayant à peu près la même vitesse que la réaction principale, diminuant ainsi le rendement de celle-ci.

Nous nous sommes proposés d'examiner dans une série de cas les meilleures conditions expérimentales pour la préparation des alcools primaires, et nous avons trouvé, qu'on obtient, en se servant d'un des trois modes opératoires suivants, des rendements plus satisfaisants que ceux obtenus par le procédé ordinaire :

1° Si l'alcool à préparer est du type $R \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$ on fait réagir l'organomagnésien $R \cdot MgX$ avec de l'oxyde d'éthylène et l'on décompose le produit d'addition comme d'ordinaire. Cette méthode est à préférer dans tous les cas où elle peut être appliquée ;

2° S'il faut se servir du formaldéhyde polymérisé (dans les cas où il ne faut allonger la chaîne de carbone que d'un seul atome de carbone) nous avons trouvé utile d'éviter le trioxyméthylène cyclique en le remplaçant par un produit de polymérisation à poids moléculaire aussi élevé que possible. La réaction entre le polyoxyméthylène et l'organomagnésien peut avoir lieu ou bien à la température ambiante ou à température élevée.

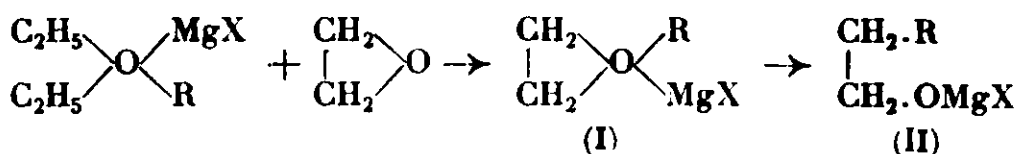
(a) *Réaction à température ambiante.* — A la température ambiante la réaction entre l'organomagnésien et le polyoxyméthylène est très lente, et comme produit accessoire, formé à peu près aussi vite que le produit principal, il se forme le formol de l'alcool cherché. Après destruction des composés magnésiens on obtient un mélange de l'alcool et de son formol, mais par traitement avec du chlorure d'aluminium anhydre le formol est décomposé, et après ce traitement on obtient l'alcool avec un rendement satisfaisant.

Ce procédé, qui exige une semaine au moins, est néanmoins préférable pour le procédé suivant.

(b) *Réaction à température élevée.* — Le solvant éther éthylique est échangé avec de l'éther isoamylique, et la réaction entre l'organomagnésien et le polyoxyméthylène a lieu à une température d'environ 150°. Ce mode opératoire peut être appliqué à la préparation des alcools à point d'ébullition < 130°, ces alcools pouvant être séparés de l'éther isoamylique (Eb.: 170-173°) par distillation fractionnée.

Dans la partie expérimentale les trois modes opératoires ont été appliqués.

Le procédé 1, *réaction de l'organomagnésien avec de l'oxyde d'éthylène*, a été examiné par Grignard déjà (1), qui indique qu'il faut maintenir pendant l'addition de l'oxyde d'éthylène une température de — 15°. L'addition terminée on laisse le mélange à la température ambiante pendant 24 heures avant la destruction. En se servant du bromure d'éthyle et de l'oxyde d'éthylène il a préparé l'alcool butylique normal avec un rendement de 82 0/0. Grignard recommande d'enlever l'éther éthylique par distillation avant la destruction du complexe par addition de glace, car il est d'avis qu'il se forme par réaction entre l'organomagnésien (ou son étherate) et l'oxyde d'éthylène une combinaison oxonium :



et c'est seulement après une transposition des valences principales et secondaires de l'oxonium (I) que l'alcoolate normal (II) est formé. Cette transformation n'a lieu qu'après que l'éther éthylique est à peu près complètement chassé, et elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable, parfois de caractère explosif.

Dans le cas décrit plus bas nous n'avons pas trouvé nécessaire de chasser l'éther. La transposition doit donc avoir eu lieu dans la solution étherée où sa violence est modérée par la dilution, car le rendement satisfaisant du procédé montre que la transposition a eu lieu.

Toutefois, avec des chlorures d'alcydes tertiaires ce procédé ne peut pas être appliqué [voir par exemple F. C. Whitmore (2)]. Nous avons vu se vérifier cette indication en nous servant du chlorure de butyle tertiaire, dont le magnésien nous a donné avec de l'oxyde d'éthylène, au lieu de l'alcool cherché, l'hydrocarbure correspondant au chlorure appliqué et l'éthylène-chlorhydrine [comparer Biaisé (3)].

Procédé 2 (a), réaction avec polyoxyméthylène à température ambiante. — Fournier (4) indique qu'on peut accélérer la réaction en ajoutant le polyoxyméthylène avant que l'organomagnésien ne soit formé. 3-4 heures suffiront, selon lui, pour l'opération totale.

A. Buelens (5), d'autre part, a trouvé, qu'en ajoutant un peu de chlorure de zinc anhydre on facilite tellement la dépolymérisation du polyoxyméthylène, que la réaction totale se termine en peu de temps.

Nous n'avons trouvé utiles ni l'un ni l'autre de ces deux procédés.

J. L. Hamonet (6) a cherché à se tirer des difficultés en transformant le polyoxyméthylène en éther monochloro- ou monobromométhylque, qui réagit avec l'organomagnésien sous formation de l'éther méthylque de l'alcool cherché avec un rendement de 65-70 0/0.

L'éther méthylque à son tour donne avec la quantité stoechiométrique de BrH l'alcool correspondant comme aussi le bromure de méthyle; un excès de BrH transformera partiellement l'alcool en le bromure de l'alcole. Nous n'avons pas examiné ce procédé, étant donné que le rendement final sera le produit des rendements de chaque réaction partielle, devenant par conséquent facilement assez pauvre.

On a proposé de se servir du formaldéhyde monomoléculaire, voir par exemple K. Ziegler (7) et E. Wood et F. Scarf (8). La difficulté est d'empêcher la repolymérisation du formaldéhyde avant qu'il n'ait réagi avec l'organomagnésien. L'un de nous a préparé le 3-méthyl-pentanol-1 d'après ce procédé avec un rendement de 26 0/0 (9), mais on en trouve dans d'autres cas indiqués des rendements bien plus élevés. Nous montrerons plus bas qu'on peut, en se servant du procédé proposé par nous, préparer le méthyl-3-pentanol-1 avec un rendement de 35 0/0, et à cause de cela nous n'avons plus examiné la réaction avec du formaldéhyde dépolymérisé.

Les rendements faibles de la réaction avec le polyoxyméthylène à la température ambiante sont causés, toutefois à un certain moment, par une réaction entre le produit d'addition de l'organomagnésien et le formaldéhyde (l'alcoolate formé) et le polyoxyméthylène, réaction par laquelle il se forme du formai :



[G. Dupont (10); K. Ziegler (7); S. Sabetay et J. Bleger (11)]. Dupont (10), cité dans le *Traité de Chimie organique* par V. Grignard (12), indique que la formation du formai peut être évitée en maintenant une température plus basse que 20° pendant la réaction, qui dure alors une douzaine de jours sous agitation de temps en temps. D'après nos expériences on n'évite pas la formation du formai, même à une température plus basse que 20° , mais nous pouvons indiquer une méthode commode pour l'hydrolyse du formai, et par conséquent c'est le procédé à la température ambiante que nous pouvons recommander dans les cas où l'application de l'oxyde d'éthylène est rendu impossible. Le procédé à température élevée, que nous allons décrire, ne doit donc être appliqué que dans les cas assez rares où rien des deux procédés décrits plus haut ne peuvent être utilisés.

Procédé 2 (b), réaction avec polyoxyméthylène à température élevée. — V. Grignard et Tissier (13) ont montré déjà que la réaction entre un organomagnésien et du polyoxyméthylène est très lente. C'est pourquoi on a cherché d'obtenir à la fois une accélération de

la vitesse de la réaction et une amélioration du rendement par une élévation de la température de réaction. J. Rainer (14) propose d'enlever l'éther éthylique partiellement par distillation après la formation de l'organomagnésien ; à la solution concentrée on ajoute du polyoxyméthylène et l'on chauffe le mélange au hain-marie pendant deux jours. D'un autre côté, C. S. Marvel, A. T. Blomquist et L. E. Vaughn (15) se servent de l'éther butylique normal comme solvant au lieu de l'éther éthylique. Après l'addition du polyoxyméthylène ils maintiennent, sous agitation mécanique, une température de 100-110° pendant 2 heures. Par ce procédé ils ont préparé le cyclohexylcarbinol avec un rendement de 60 0/0, même rendement que celui obtenu par Grignard avec l'éther éthylique comme solvant, mais dans ce cas la réaction dure 2 jours environ.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Réaction entre un organomagnésien et l'oxyde d'éthylène.

Nous avons utilisé ce procédé pour la préparation de l'alcool isoamylique. Cet alcool a été préparé antérieurement à l'aide du magnésien de l'isobutylbromure et trioxyméthylène. La réaction a été examinée à fond par J. Timmermans et M^{me} Hennaut-Roland (16), qui indiquent que le rendement en produit brut est de 50 0/0 et que le point d'ébullition de la substance pure est 132,0°.

Voici les détails de notre mode opératoire :

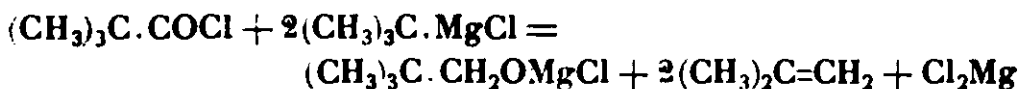
236 g. de chlorure d'isopropyle sont mélangés avec 600 cm³ éther éthylique, distillé sur du sodium. 72 g. magnésium sont placés dans un ballon à 2 tubulures verticales, muni d'un réfrigérant d'Allihn, une fermeture à mercure munie d'un agitateur et un entonnoir à robinet. La solution éthérée est ajoutée par l'entonnoir à robinet pendant 3 heures sous agitation mécanique, et pour terminer la réaction l'agitation est continuée encore 1/2 heure à la température ambiante. Ensuite le ballon est entouré d'eau glacée et, sous agitation mécanique continue, on ajoute pendant 2-3 heures une solution bien refroidie de 132 g. d'oxyde d'éthylène dans 750 cm³ d'éther éthylique distillé sur du sodium. On laisse le mélange jusqu'au lendemain, et alors le produit de réaction est décomposé en ajoutant de la glace. Nous pouvons recommander de n'en ajouter que la quantité nécessaire pour la séparation des sels basiques du magnésium en état granuleux, de sorte que la solution éthérée limpide de l'alcool peut être décantée. Aux sels de magnésium, qui renferment une quantité non négligeable d'alcool dissous dans l'éther, on ajoute alors de la glace et de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'on ait obtenu la dissolution complète des sels. La solution acide est épuisée par l'éther éthylique ; toutes les solutions éthérées sont réunies, desséchées par du carbonate de potassium et fractionnées.

Le rendement fut 160 g. d'alcool isoamylique, Eb. : 130-132°, soit 60 0/0.

2 a. *Réaction entre l'organomagnésien et polyoxyméthylène à la température ambiante.*

Nous avons employé cette méthode pour la préparation de l'alcool pseudoamylique, diméthyl-2,2-propanol-1-(néopentylalcool dans la littérature américaine). Cet alcool a été préparé par Samec (17) d'après le procédé de Grignard, mais le rendement n'a été que de 4 0/0. Nous avons vérifié que le rendement est très faible si on se sert de la technique ordinaire aussi bien qu'en utilisant le procédé décrit plus bas sous 2 b.

F. C. Whitmore (18) et F. L. Greenwood, F. C. Whitmore et H. M. Crooks (19) indiquent que le rendement de l'alcool pseudoamylique est de 94 0/0 si l'on fait réagir le chlorure de l'acide triméthylacétique avec 4 mol du magnésien du chlorure de triméthylméthyle, deux fois la quantité calculée d'après l'équation suivante :

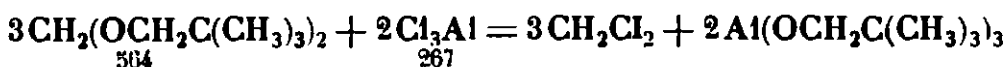


Ce rendement est calculé en se basant sur le chlorure de l'acide triméthylacétique, qui à son tour est préparé en sortant du chlorure de triméthyle avec un rendement de 50 0/0 environ. C'est-à-dire que le rendement de l'alcool pseudoamylique, en se basant sur le chlorure de triméthylméthyle, n'est que 15-16 0/0.

Le procédé décrit par nous nous a donné le dit alcool avec un rendement de 40 0/0.

Le magnésien du chlorure de triméthylméthyle a été préparé selon les indications de S. V. Puntambeaker et E. A. Zoellner (20), le temps nécessaire pour l'addition d'une solution de 3 mol. du chlorure sous agitation mécanique étant 6 heures environ. On ajoute alors pour chaque molécule du chlorure 1,2-1,3 mol. polyoxyméthylène finement pulvérisé, et l'agitation mécanique est maintenue 8 jours et nuits en protégeant la solution contre l'humidité. La solution de l'organomagnésien qui est au commencement noirâtre, mais assez limpide, devient peu à peu opaque, et une substance blanche (OMg?) se dépose. Une prolongation ultérieure de l'expérience semble être nuisible, et on décompose comme à l'ordinaire. La solution étherée est desséchée et puis fractionnée par une colonne de Vigreux jusqu'à ce que la température des vapeurs soit 60°. Au résidu on ajoute du chlorure d'aluminium anhydre, finement pulvérisé, en petites portions, la totalité du chlorure ajouté étant la moitié du poids du résidu. Une réaction très vive commence, le liquide est porté à l'ébullition et la couleur devient brun foncé jusqu'à noir. Une quantité du chlorure d'aluminium plus grande que la moitié du poids de résidu n'a pas d'action ultérieure.

La proportion entre la quantité du résidu et celle du chlorure de l'aluminium peut être expliquée par l'équation stoechiométrique, pourvu que ce soit une réaction entre le formol et le chlorure d'aluminium qui a lieu :



Cette équation n'exige pas la moitié en totalité, mais la formation du formai n'étant pas totale, il y a aussi de l'alcool libre dans la solution, et pour celui-ci l'équation stoechiométrique demande la moitié du poids de chlorure d'aluminium.

Il reste à dire que nous n'avons pas identifié le chlorure de méthylène parmi les produits de la réaction.

La réaction avec le chlorure d'aluminium étant achevée, le mélange est versé sur de la glace et l'on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière que l'alcoolate d'aluminium soit décomposé. Le mélange est épuisé avec de l'éther éthylique, la solution éthérée est desséchée sur du carbonate de potassium et fractionnée par une colonne de Vigreux. La température des vapeurs s'étant élevée jusqu'à 110° on interrompt la distillation, le résidu est transvasé dans un ballon à distillation fractionnée, muni d'un réfrigérateur à l'air et un récipient entouré d'eau courante. La distillation est alors recommencée et la fraction 110-120° se fige dans le récipient ou, si la distillation est trop lente, dans le réfrigérateur. Par une redistillation du produit brut on rassemble la fraction 112-115° qui est l'alcool pseudoamylique pur. Le rendement est, avec 278 g. (3 mol.) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$, 105 g. ou 40 0/0.

Nous nous sommes servis du même procédé pour la préparation de l'alcool méthyl-3-pentanol-1. Dans un ballon à deux tubulures verticales comme décrit plus haut sous 1°, 31 g. de magnésium furent couverts de 50 cm³ d'éther éthylique anhydre et une solution de 198 g. méthyl-2-brom-1-butane dans 550 cm³ d'éther éthylique anhydre fut ajoutée pendant 3 heures sous agitation mécanique. Après dissolution complète du magnésium 52 g. polyoxyméthylène furent ajoutés d'un coup, et l'agitation fut continuée 9 jours et nuits. Traitée comme plus haut cette préparation a donné 48 g. 3-méthylpentanol-1 avec Eb. : 150-155° ou 36 0/0, tandis que S. Veibel et E. Bach (9) n'ont obtenu que 26 0/0 en utilisant une technique plus compliquée que la nôtre.

2 b. Réaction entre l'organomagnésien et polyoxyméthylène à température élevée.

L'organomagnésien est préparé comme à l'ordinaire dans de l'éther éthylique. Aussitôt que le magnésium est dissous on ajoute 500 cm³ d'éther isoamylique pour chaque atome de magnésium, et l'éther éthylique est chassé autant que possible sur le bain-marie. On ajoute à la solution chaude de l'organomagnésien dans l'éther isoamylique d'un seul coup la quantité calculée du polyoxyméthylène. Une réaction assez vive a lieu, et une autre partie d'éther éthylique échappe à la solution chaude, que l'on chauffe maintenant pendant 1 heure jusqu'à 150° dans un bain à huile. Après refroidissement les produits de réaction sont décomposés comme d'ordinaire. La solution aqueuse est épuisée par l'éther éthylique, et les solutions éthérées sont réunies avec la couche d'éther iso-

amylique, desséchées avec du carbonate de potassium et fractionnées par une colonne de Vigreux.

L'inconvénient est, que même à des températures assez éloignées du point d'ébullition l'éther isoamylique possède une tension considérable, de sorte que, si le point d'ébullition de l'alcool dépasse 130° environ, la séparation complète de l'alcool préparé et l'éther isoamylique est très difficile.

Nous nous sommes servis de la technique décrite ci-dessus pour voir s'il faut préférer le produit de polymérisation cyclique du formaldéhyde (trioxyméthylène) ou celui à chaîne ouverte (polyoxyméthylène) pour la synthèse des alcools primaires. Il faut se rendre compte que le polyoxyméthylène contient une molécule d'eau pour chaque chaîne, et que cette molécule réagira avec l'organomagnésien avec formation de l'hydrocarbure correspondant, abaissant de cette manière le rendement en alcool. Mais la dépolymérisation du produit cyclique est tellement difficile, qu'on trouvera, malgré les pertes causées par l'eau, les meilleurs rendements avec le polyoxyméthylène. C'est pourquoi toutes les expériences décrites ci-dessous ont été faites avec le polyoxyméthylène.

D'abord nous avons préparé *n*-hexylalcool en partant du bromure de *n*-amyle. En employant de l'éther éthylique comme dissolvant le rendement ne dépasse pas 34 0/0, même si l'on ajoute du chlorure de zinc pour faciliter la dépolymérisation du polyoxyméthylène. Avec l'éther isoamylique comme dissolvant nous avons obtenu un mélange de l'éther isoamylique et de l'alcool hexylique normal (Eb. : 150-160°) avec un rendement de 80 0/0. Par une acétylation quantitative de l'alcool dans le mélange nous avons trouvé que celui-ci contient 47 0/0 de l'alcool, c'est-à-dire que le rendement réel est de 38 0/0. Évidemment cette valeur est une valeur minimum, car on ne peut pas être sûr que l'acétylation a été complète, et par conséquent le rendement devrait être amélioré au moins de 20 0/0 en utilisant de l'éther isoamylique au lieu de l'éther éthylique.

(Il faut ajouter que pour la préparation de l'alcool hexylique normal il faut préférer le procédé 1), car E. I. Dreger (21) indique que le rendement est de 60 0/0 en partant du bromure de butyle et de l'oxyde d'éthylène.)

Nous avons indiqué plus haut que seulement pour des alcools avec Eb. : plus bas que 130° la séparation de l'éther isoamylique est facile. Nous avons préparé l'alcool butylique normal en partant du chlorure de propyle et du polyoxyméthylène, et le rendement de l'alcool butylique normal (Eb. : 115-118°) fut 40 0/0, à peu près le même que nous venons d'indiquer pour l'alcool hexylique. Dans ce cas aussi le procédé 1 est préférable.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) V. GRIONARD, *C. R.*, 1903, 136, 1260.
- (2) F. C. WHITMORE, *Organic Chemistry*, Van Nostrand, New-York, 1937, p. 124 et 373.
- (3) E. E. BLAISE, *C. R.*, 1902, 134, 551.

- (4) H. FOURNIER, *C. R.*, 1907, **144**, 331.
- (5) A. BUBLENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1909, **28**, 113.
- (6) J. L. HAMONET, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1908, **3**, 256.
- (7) K. ZIBOLER, *Ber.*, 1921, **54**, 737.
- (8) F. WOOD et F. SCARF, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1923, **42**, 13.
- (9) S. VIBBL et E. BACH, *Biochem. Z.*, 1932, **252**, 401.
- (10) G. DUPONT, *C. R.*, 1909, **148**, 1572.
- (11) S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1930, **47**, 891.
- (12) V. GRIONARD, *Traité de Chimie Organique T. V.*, 1937, p. 273.
- (13) V. GRIONARD et L. TISSIER, *C. R.*, 1902, **134**, 107.
- (14) J. RAINER, *Monatsh.*, 1904, **25**, 1035.
- (15) C. S. MARVEL, A. T. BLOMQUIST et L. E. VAUOUN, *Joarn. Amer. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2810.
- (16) J. TIMBERMANS et M^{me} HENNAUT-ROLAND, *Anal. Soc. Espanol. Fis. Qaim*, 1929, **27**, 460.
- (17) M. SAMEC, *Lieb. Ann. Chem.*, 1907, **351**, 255.
- (18) F. C. WHITMORE, *Bec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1938, **57**, 562.
- (19) F. L. GREENWOOD, F. C. WHITMORE et H. M. CROOKS, *Joarn. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2028.
- (20) S. V. PUNTAMBAKER et E. A. ZOELLNER, *Org. Synth. Coll. Vol. 1*, 1932, p. 510.
- (21) E. I. DREGEN, *Org. Synth. Coll. Vol. 1*, 1932, p. 299.

(Laboratoire de Chimie de l'Université, Copenhague.)

**N° 107. — Recherche et dosage des bases organiques azotées et des alcaloïdes au moyen du sel de Reinecke ;
par P. DUQUENOIS et M^{lle} FALLER.**

(6.3.1939.)

Nous avons précisé les conditions d'emploi du sel de Reinecke en chimie analytique et en toxicologie, pour précipiter dans les meilleures conditions les amines et les alcaloïdes, et effectuer leur dosage.

Ce réactif se montre insuffisant dans certains cas. Dans d'autres, il offre une supériorité incontestable sur les réactifs utilisés jusqu'ici. Aussi son emploi judicieux permet-il d'aborder certains problèmes analytiques comme le montrent les auteurs.

Nous avons étudié systématiquement l'action du sel de Reinecke sur un grand nombre de substances organiques en solution aqueuse. Cette action précipitante des bases organiques est connue depuis les remarquables travaux de Christensen (1). Le sel de Reinecke, sel d'ammonium à une molécule d'eau de l'acide chromidiammonio-tétrarsulfocyanique :



précipite les bases organiques et les alcaloïdes. Non seulement Christensen décrivit le premier et analysa ces précipités, mais il étudia les circonstances de la précipitation en fonction de la constitution de la base : les amines tertiaires donnent des reineckates

moins solubles que les amines secondaires, moins solubles eux-mêmes que les reineckates d'amines primaires.

La règle de Christensen fut étendue aux ammoniums quaternaires dont les reineckates sont encore plus insolubles, ce qui a permis l'application, en chimie biologique, au dosage d'une série d'ammoniums quaternaires à côté des amines. Citons le dosage de la choline et de l'acétylcholine dans les tissus, celui de la muscarine, les ammoniums quaternaires pouvant être dosés à côté des acides-aminés et des autres constituants biologiques.

Christensen entrevit aussi les possibilités analytiques de ce réactif vis-à-vis des alcaloïdes, analysant les reineckates de morphine, de quinine, de strychnine et de cocaïne.

Avec un réactif des alcaloïdes fut-il général, l'étude des circonstances de précipitation est nécessaire pour chacune des bases organiques. Tandis, par exemple, que les silicotungstates répondent habituellement à la formule assignée par G. Bertrand :



certains d'entre eux échappent à cette règle comme l'ont indiqué Javillier, Ecalie et Bertrand lui-même. La formation quantitative des silicotungstates a été l'objet de variantes infinies, chaque auteur recommandant d'effectuer précipitation et lavages dans des milieux d'acidité spéciale à chaque cas particulier.

Il doit en être de même des reineckates. Leur insolubilité n'est pas absolue, et c'est ce qui nous a incités, au moment où le sel de Reinecke devient un produit commercial courant, recommandé sans distinction pour la précipitation des bases aminées et des alcaloïdes, à préciser les conditions de son emploi.

1° Action précipitante du sel de Reinecke sur les substances organiques à fonctions diverses.

L'action précipitante du sel de Reinecke en solution aqueuse a été si bien étudiée par Christensen, et précisée par tant de biochimistes, qu'il était à peine nécessaire de délimiter les familles qui donnent cette réaction.

Nous classons les substances organiques en trois groupes, suivant qu'ils précipitent immédiatement, qu'ils précipitent incomplètement après un certain temps, ou qu'ils ne précipitent pas le sel de Reinecke

a) Les amines sont précipitées : les sels d'ammonium quaternaires possèdent les reineckates les plus insolubles (bromure de nentrine, chlorure de choline...). Les amines tertiaires sont précipitées instantanément (triméthylamine, triéthylamine...). Les amines secondaires le sont pour la plupart dans la série aliphatique (diméthylamine, diéthylamine...). Les amines phénoliques donnent des précipités (sulfate d'aniline, sels d'*o*- et de *p*-toluidine...); mais la diméthylaniline et la méthylaniline ont une action plus marquée que l'aniline elle-même.

Les bases hétérocycliques azotées, à l'état de sels précipitent

énergiquement (pyridine, picoline, quinoléine, isoquinoléine). Il est quelquefois nécessaire d'aciduler légèrement. Ainsi les pyrazolones (antipyrine, pyramidon...) en solution aqueuse neutre ne produisent pas de précipité : la précipitation est immédiate et très abondante si l'on ajoute une goutte d'acide dilué. La créatinine ne précipite pas en milieu neutre, précipite abondamment en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique dilué. Il en est de même de l'hexaméthylènetétramine.

Les amino-alcools dont la fonction amine est secondaire ou tertiaire donnent une réaction positive immédiate en milieu neutre ou légèrement acide (diéthylaminoéthanol, stovalne, novocaïne...).

Nous avons essayé l'action du sel de Reinecke sur quarante alcaloïdes répondant à des constitutions diverses : tous ont été immédiatement et abondamment précipités. Néanmoins certains possèdent des reineckates un peu solubles dans l'eau et leur précipitation ne peut être quantitative.

Les protéïdes (ovalbumine, ovoglobuline...) se troublent immédiatement ; le précipité s'accumule par action de la chaleur.

b) La peptone ne produit pas de trouble immédiat avec le réactif. La guanidine donne, après une à deux heures un précipité peu soluble, identique au sel de Morland qui prend naissance dans la préparation du sel de Reinecke. La méthylguanidine forme un précipité incomplet, sans doute à cause de la solubilité appréciable de son reineckate dans l'eau froide. La phénylhydrazine ne nous a pas donné de précipité immédiat, ni en milieu neutre, ni en milieu acide. Après plusieurs heures la liqueur se tronble. Nous ne pouvons expliquer cette lenteur du reineckate de phénylhydrazine à se séparer, car d'après Christensen, il serait très peu soluble dans l'eau froide.

Les amines primaires aliphatiques sont lentes à précipiter (éthylamine, propylamine, allylamine). Cependant les essais effectués avec la cadavérine, diamine primaire aliphatique, montrent que malgré sa lenteur la précipitation est complète après 24 h.

c) Parmi les substances ne donnant pas de reineckate insoluble, citons les carbures, les dérivés halogénés, les dérivés nitrés, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides, les esters, les phénols et leurs dérivés immédiats. Ainsi la méconine, l'acide méconique ne précipitent pas. Nous avons essayé la réaction en milieu alcoolique quand les substances n'étaient pas solubles dans l'eau.

Les sels d'hydroxylamine ne donnent qu'un léger trouble après plusieurs heures. Les aldoximes, les sels d'hydrazine, les amides (oxamide, urée, acétanilide,...), l'uréthane, les uréïdes, les barbituriques (véronal, véronal sodique,...) la créatine, les bases puriques (caféine, théophylline, théobromine,...) soit en solution aqueuse sous forme de sels doubles, soit en solution alcoolique, conduisent à des résultats négatifs. D'ailleurs les bases puriques ne précipitent pas les réactifs généraux des alcaloïdes : seule la caféine précipite le réactif de Dragendorff (formule d'Yvon).

Les substances organiques à fonctions complexes, possédant à la fois une fonction amine et une autre fonction à caractère acide, voient disparaître leur faculté de donner des reineckates insolubles.

Ainsi l'acide picramique dérive de l'aniline par substitution dans le noyau de deux groupes nitro et d'un oxhydryle phénolique. Alors que les sels d'aniline sont précipités immédiatement, l'acide picramique ne donne plus de reineckate insoluble. L'adrénaline a une chaîne aminée secondaire, mais n'a pas de caractère basique par suite de sa fonction α -diphénol. Elle ne précipite ni par les réactifs généraux, ni par le sel de Reinecke. Un exemple intéressant est celui des acides α -aminés, qui figurent parmi les protides naturels. Ces amines, primaires pour la plupart (glycocolle, alanine, ...) ne précipitent pas, même après un long contact avec le réactif. Signalons cependant que Dakin (2) a remarqué une différence essentielle dans le comportement des acides β -aminés à fonction amine primaire (acide β -amino-*n*-valérique). Ils donnent des reineckates peu solubles, ce qui semble indiquer que l'action du carboxyle sur l'aminogène est plus faible qu'en position α . Un acide α -aminé secondaire, la sarcosine, nous a donné un léger précipité après quelques heures.

Nous avons indiqué que les amidines, qui possèdent le groupe $C=NH$, précipitent au moins après quelques temps (guanidine, méthylguanidine). Nous avons essayé un acide aminé où l'azote a le même mode de liaison (arginine): on n'obtient pas d'opalescence immédiate, mais après 10 minutes. Le précipité n'est abondant qu'après 24 h., même en milieu acide.

Les arsenicaux organiques ne donnent pas de précipités en général (cacodylates, arrhéнал, arsacétine, tréparsol, stovarsol). Cependant nous avons obtenu immédiatement un abondant précipité cristallin avec l'acétylarsan et l'arsaminol. Ce sont en effet des sels de la diéthylamine et du diéthylaminoéthanol. Nous avons ainsi un moyen rapide d'identifier ces deux arsenicaux parmi les autres que l'on emploie en thérapeutique et qui ne donnent pas de précipité.

Les chloramines, les sulfamides et le rubiasol ne nous ont pas donné de précipité de reineckate dans les conditions habituelles et sans qu'il y ait au moins décomposition partielle.

En définitive, les ammoniums quaternaires, les amines substituées, les bases hétérocycliques azotées, les alcaloïdes se prêtent particulièrement bien à la précipitation par le sel de Reinecke.

2° Conditions de précipitation des bases organiques azotées.

Rappelons la technique recommandée, dont on trouvera le détail dans une mise au point de Kahane (3): on utilise une solution saturée à froid (40/0 environ), ajoutée en léger excès à la solution neutre ou légèrement acide de la base. A cause de la solubilité des reineckates qui n'est pas toujours négligeable, la précipitation se fait en milieu aussi concentré que possible et à basse température (glacière). On filtre après une à quelques heures, lave à l'eau glacée, à l'alcool (qui dissout toutefois certains reineckates), puis à l'éther. On sèche à 65° ou au vide sulfurique et on pèse le précipité en nature. Il est habituellement anhydre.

Nous avons fait les remarques suivantes au sujet des conditions optima de précipitation :

a) Avec le sel de Reinecke R. P. on atteint difficilement à froid une concentration supérieure à 2 0/0. Pour obtenir une solution à 4 0/0 il est nécessaire de faire la dissolution à chaud, laisser refroidir et filtrer après quelques heures de refroidissement.

b) La précipitation est plus complète à 0° qu'à 15° pour toutes les bases étudiées. Nous avons cherché l'influence des sels neutres et celle du p_H sur la précipitation. En présence de sels neutres (ClNa) le résultat n'est guère amélioré. L'avantage d'une précipitation quelquefois plus grande est compensée par la prolongation des lavages à l'eau pour éliminer complètement le chlorure de sodium. Le résultat est meilleur en présence de 1 0/0 de $ClNH_4$. Mais si l'on dépasse cette teneur, le précipité est moins abondant, vraisemblablement à cause de la décomposition du reineckate Ceci est à rapprocher de la décomposition que Christensen remarqua en présence d'ammoniaque. (Nous avons vérifié que le réactif ne donne aucun trouble avec $ClNH_4$ seul).

Dans de nombreux cas la précipitation est plus complète en milieu légèrement acide qu'en milieu neutre. L'addition d'une goutte de ClH dilué amène la précipitation immédiate d'un abondant reineckate insoluble. Nous avons effectué avec divers alcaloïdes des essais de précipitation en milieu plus ou moins chlorhydrique. C'est généralement pour un p_H de 4 à 4,5 que la précipitation est maximum. Il est souvent inutile d'attendre plus de 2 heures pour recueillir l'insoluble. Certaines amines disparaissent même partiellement si l'on attend plus d'une journée. Par contre, la spartéine donne un reineckate très ténu qu'il est bon de laisser déposer une quinzaine d'heures avant de filtrer.

c) Le rassemblement de tout le précipité sur le filtre est quelquefois rendu difficile par l'adhérence aux parois du vase à précipitation : employer un becher plutôt qu'une fiole conique.

d) Le lavage à l'eau glacée ne peut le plus souvent être suivi d'un lavage à l'alcool à 95° : la majorité des reineckates d'alcaloïdes y sont solubles déjà froid. Voici la solubilité approximative de quelques reineckates dans l'alcool froid :

Solubles : amines primaires, arginine, aniline, toluidines, morphine, brucine, novocaïne, narcotine, trigonelline, ecgonine.

Peu solubles : amines secondaires, pyridine, quinine, pilocarpine, strychnine, cocaïne, pyramidon (lentement).

Très peu solubles : amines tertiaires, sels d'ammoniums quaternaires, choline, cadavérine.

Christensen avait pu formuler une règle pour les amines ; les alcaloïdes n'en supportent aucune qui relie la solubilité des reineckates à la constitution de la base. Ajoutons que tous les reineckates sont très solubles dans l'acétone à froid. Celui de trigonelline y est moins soluble que celui de choline.

e) Le lavage à l'éther, conseillé par nos devanciers, a l'avantage de compléter la déshydratation. Toutefois, il ne doit pas être prolongé dans le dosage de quelques bases dont les reineckates sont légèrement solubles dans l'éther (histidine).

Généralement, l'éther froid dissout mal les reineckates :

Très peu solubles : arginine, novocaïne, narcotine, hrucine, cocaïne.
Sensiblement insolubles : choline, trigonelline, créatinine.

f) La dessiccation entre 70° et 110° décompose un certain nombre de reineckates. Ainsi, quand on sèche du reineckate de novocalne à 80°, il se produit une altération, mise en évidence en redissolvant le produit dans l'acétone : un dépôt vert y reste insoluble. La dessiccation dans le vide sulfurique est longue et doit se prolonger deux jours avant d'arriver à poids constant.

Ayant de nombreux dosages à effectuer, nous avons préféré dessécher 6 h. à 8 h. à l'exsiccateur, puis 8 h. dans une étuve réglée à 40°. Cette manière de faire permet d'écourter le temps de dessiccation.

g) Pour la filtration et la pesée nous utilisons, au lieu de papier filtre qui peut subir des variations de poids, un verre poreux taré ; la calcination et la pesée à l'état de O_3Cr_2 n'est pas avantageuse, le poids d'oxyde obtenu étant souvent inférieur au poids d'alcaloïde cherché (ex. d'un sel d'alcaloïde de P. M. moyen comme le chlorhydrate de narcéine).

Cependant, si nous nous proposons d'effectuer cette calcination, pour vérifier la formule d'un reineckate par exemple, nous effectuons la filtration et la calcination dans un creuset-filtre d'alundum.

Nous n'avons pas déterminé l'azote total des reineckates. Cependant Kahane signale qu'il est quelquefois avantageux de pouvoir doser 7 atomes d'azote pour 1 provenant de la base organique.

3° Dosage des bases organiques azotées par le sel de Reinecke.

Trente alcaloïdes et vingt bases aminées ont été dosées par pesée du reineckate dans les conditions optima décrites précédemment. Les résultats ont été comparés à ceux fournis par les autres méthodes pondérales, en particulier avec l'acide silicotungstique.

Certains reineckates sont trop solubles dans l'eau pour qu'un dosage soit correct (éthylamine, propylamine, allylamine, méthylguanidine, méthylecgonine, eegonine, holocalne, ...). D'autres sont moins solubles, mais trop encore pour permettre un meilleur dosage pondéral qu'avec l'acide silicotungstique (hordénine, narcotine, benzoylecgonine). Il serait nécessaire, si l'on voulait doser la narcotine par ce procédé, de tenir compte, par un coefficient correctif, de la solubilité non négligeable dans l'eau et d'effectuer les lavages avec une solution saturée de reineckate.

Enfin, d'autres bases sont précipitées quantitativement (atropine, hyoscyamine, homatropine, scopolamine, cocaïne, émétine, quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, morphine, papavérine, strychnine, brucine, pilocarpine, spartéine, stovaïne, nicotine, cicutine, pyridine, trigonelline, choline, cadavérine, ...). Le lecteur trouvera dans la thèse de M^{lle} Faller (4) le détail des nombres expérimentaux. Nous nous bornerons à souligner dans quels cas la méthode peut apparaître plus avantageuse que celle de Bertrand et Javillier. Cette dernière est assez délicate pour la morphine par exemple et fournit un résultat légèrement déficient. Le sel de Rei-

necke fournit un résultat théorique avec la plus grande facilité.

Certains alcaloïdes à fonction lactonique sont réputés incomplètement précipitables par le réactif de G. Bertrand (5). Ainsi, Julien (6) a constaté qu'elle donne des résultats trop faibles avec la pilocarpine. Le sel de Reinecke permet un dosage très exact. Voici les poids de reineckate obtenus à partir de 0,04 g. de sel de pilocarpine :

	Calculé	Trouvé
Nitrate de pilocarpino.....	0,0776	0,077
Chlorhydrate de pilocarpine.....	0,086	0,085

Fürst (7) essayant de doser la trigonelline par pesée du silicotungstate obtient une erreur par défaut assez sensible. Au contraire la trigonelline nous a donné le résultat théorique à condition d'aciduler légèrement le milieu avec une prise d'essai de 0,04 de chlorhydrate de trigonelline, la quantité de reineckate est :

Calculé : 0,104 trouvé : 0,104

Par contre, comme nous le montrerons dans un autre travail, la méthode ne peut être préconisée pour la narcotine, autre alcaloïde à fonction lactonique. L'erreur relative est de — 4 à — 6 0/0.

La brucine n'a pu être dosée sous forme de silicotungstate : Julien (6) cite ses essais infructueux à cet égard et ceux de Kljatschkina et Strugadski. La méthode qui consisterait à doser l'azote total de l'alcaloïde serait bien peu précise. Nous avons obtenu un excellent chiffre à condition d'éviter le lavage à l'alcool et à l'éther :

Prise d'essai : 0,04 g. brucine quadrihydraté.
Reineckate : calculé 0,0611 trouvé 0,061.

Donc l'emploi du complexe chromique est quelquefois sûr et précis, préférable à une autre méthode de précipitation.

Il est nécessaire de rappeler que suivant la basicité de l'alcaloïde, le reineckate peut renfermer une ou deux molécules de sel de Reinecke pour une molécule d'alcaloïde. La formule des reineckates d'amines ou d'alcaloïdes monobasiques est :



C'est le cas des monoamines, des alcaloïdes ne possédant qu'un atome d'azote (arécoline, atropine, cocaïne, morphine, narcotine, trigonelline, ...) et de quelques autres possédant plusieurs atomes d'azote dont un seul est basique vis-à-vis du sel de Reinecke (2 N : strychnine, brucine pilocarpine) (3 N : ésérine). Mais les diamines (cadavérine) et certains alcaloïdes (quinine, quinidine, cinchonine cinchonidine, spartéine) nous ont donné des résultats qui correspondent à la constitution :



Rappelons aussi que si la plupart des reineckates sont anhydres, quelques-uns cependant sont hydratés et ne perdent pas leur eau

de cristallisation dans le vide sulfurique, mais à 100-105°. Ainsi ceux de cadavérine, de quinine cristallisent avec 2 OH₂, celui d'hordénine avec 5OH₂.

Il est intéressant d'étudier spécialement la basicité des divers alcaloïdes vis-à-vis du sel de Reinecke. Remarquons tout d'abord que les substances organiques qui forment les reineckates présentent une basicité marquée. Ainsi, la créatinine, base forte, en donne un, tandis que la créatinine qui est neutre n'en donne pas.

Que la strychnine, la brucine et la pilocarpine se combinent à une seule molécule de complexe, cela se conçoit. La strychnine et la brucine possèdent deux atomes d'azote mais sont monobasiques : l'un de ces atomes fait partie d'une fonction lactamine et n'a pas de caractère basique. La pilocarpine est une base à 2 atomes d'azote qui se comporte comme monoamine tertiaire. Elle joue vis-à-vis des acides le rôle d'une base monovalente.

Il n'en est pas de même des alcaloïdes des quinquinas : quinine, quinidine, cinchonine, cinchonidine, dont les deux atomes d'azote sont basiques. La spartéine également a les propriétés d'une diamine bitertiaire.

Enfin indiquons que la créatine qui ne précipite pas avec le réactif de Bertrand peut être dosée à côté de la créatine grâce au sel de Reinecke.

Il est inutile d'insister sur l'intérêt que peut présenter une méthode pondérale nouvelle de dosage des bases organiques. Cette méthode ne se substitue pas aux méthodes existantes. Elle peut néanmoins se révéler supérieure à celles-ci dans plusieurs cas et les analystes devront user d'éclectisme pour doser une base organique déterminée. S'ils emploient le sel de Reinecke, ils devront étudier les conditions optima de précipitation et de lavage qui peuvent différer, comme nous l'avons fait remarquer, d'une substance à l'autre.

Les méthodes pondérales, au moyen d'un filtre de verre poreux ne sont cependant précises que si le poids de précipité est d'ordre supérieur aux erreurs de pesée. La détermination par différence, d'un précipité de quelques mg. est toujours délicate. Or, la toxicologie pose souvent des problèmes qui nécessitent des déterminations précises de quantités de l'ordre d'un à deux mg., lorsque la dose léthale est très petite (aconitine : entre 1 et 2 mg.) ou lorsqu'on dispose de peu de viscères. Le dosage des alcaloïdes par pesée devient impossible sans microbalance.

L'un de nous (8) a cependant résolu la difficulté en utilisant une précieuse propriété du sel de Reinecke ; le réactif étant coloré, il est possible de doser une base aminée ou alcaloïdique en comparant au colorimètre la teinte du filtrat et celle du réactif de titre connu. Par différence on en déduit la quantité de base organique. Il en résulte plusieurs avantages :

1° L'adhérence du précipité aux parois du vase à précipitation n'est plus gênante.

2° La durée du dosage se trouve écourtée ; on peut souvent filtrer une heure après la précipitation (la spartéine demande plu-

sieurs heures) et comparer au colorimètre. Il faut une heure et demie, compte tenu de la préparation de la solution titrée.

Nous avons choisi cette dernière au titre de 7,95 mg. par cm^3 , qui est relié par un multiple simple au poids moléculaire de l'anion complexe. On peut employer une solution à 15,9 mg. par cm^3 avec les bases qui risquent d'être incomplètement précipitées. Cette solution est plus longue à préparer. La méthode s'est révélée précise pour des doses faibles, de l'ordre de 1 à 3 mg. d'alcaloïde. Les erreurs sont de l'ordre de ± 6 0/0, en observant les précautions habituelles à la colorimétrie et en éclairant l'appareil de Baudoin et Bénard d'un faisceau de lumière parallèle. En outre, la solution titrée doit être récente et pure, ne donnant pas la réaction des sulfocyanures. Autrement dit, la solution titrée préparée par pesée doit contenir réellement son titre pondéral de complexe. (Le produit R. P. contient souvent des sulfocyanures; le sel de Reinecke pur est d'ailleurs facile à obtenir au laboratoire.)

Nous avons tracé la courbe théorique de la loi de Beer-Lambert pour le complexe coloré, et la courbe expérimentale. Ces deux courbes sont sensiblement superposées. Elles coïncident parfaitement pour des concentrations moyennes. Elles divergent surtout pour des concentrations inférieures au tiers de la solution type. Aussi ne faut-il pas comparer des filtrats dont la teinte serait trop éloignée de celle du type.

4° Recherche microcristalline de certaines bases organiques azotées seules ou en mélange.

Tous les reineckates ont sensiblement la même couleur rose, un peu vineuse. Ils se décomposent tous avant de fondre. Ce sont là de fâcheuses propriétés pour l'identification des bases précipitées. Leur solubilité dans l'acétone est générale. Leur solubilité dans l'eau ou dans l'alcool présente, nous l'avons vu, des différences qui ont permis à Christensen, en ce qui concerne les amines, d'établir une règle pour la diagnose.

Mais la forme cristalline, et surtout l'agencement et le groupement des cristaux permet de différencier nettement certaines bases organiques. Nous avons continué les recherches effectuées par Rosenthaler (9) dans ce sens. Ainsi nous sommes parvenus à caractériser 1 partie de brucine à côté de 500 parties de strychnine; comparons la sensibilité de quelques-unes des réactions colorées courantes : à la teneur de 2 0/0 de brucine dans la strychnine, on n'obtient plus de coloration rose avec SO_4H_2 conc. à froid. C'est la limite de sensibilité de la réaction à l'acide nitrique additionné de trois fois son poids d'eau : avec cette réaction indiquée par le Codex (10) on n'obtient plus de coloration rouge, mais une faible coloration jaune orangée. Seul, NO_3H conc. donne encore une réaction positive : coloration rouge sang. A la teneur de 1 p. 500 on ne perçoit plus cette teinte, mais une faible coloration jaune.

On décèle avec facilité 1 partie de strychnine à côté de 10.000 parties de brucine en examinant les reineckates qui sont très dissem-

blables : celui de strychnine est de taille plus grande et dessine des branches qui se distinguent du reineckate de brucine grenu. Donc le problème de la recherche de la strychnine dans la brucine est beaucoup plus aisé que le problème inverse, à cause de la grandeur des aiguilles de reineckate de strychnine, qui se présentent en rameaux au milieu du précipité très ténu que donne la brucine. Une telle sensibilité est impossible avec les réactions colorées. Ainsi nous avons remarqué que les réactions usuelles ne permettent pas de retrouver 1 partie de strychnine dans 50 de brucine. A 1 p. 35 le réactif de Mandelin produit une coloration saumon, puis après quelques instants on voit apparaître des stries violacées (limite de sensibilité). La réaction d'Otto, au mélange sulfochromique, est négative avec ce mélange.

Une étude particulière de la cocaïne et de ses dérivés d'hydrolyse offrait de l'intérêt. On sait avec quelle facilité la cocaïne se dédouble en donnant naissance à la benzoylecgonine, et en milieu alcalin (p_H 11) à l'ecgonine. Elle peut également, en milieu très acide (p_H 1) ou très alcalin (p_H 13) donner la méthylecgonine elle-même peu stable et rapidement déméthylée en ecgonine. Or la cocaïne et les produits qui en dérivent ont des reineckates très différents, reconnaissables déjà d'un simple coup d'œil à l'objectif 3 : un hasard heureux veut que celui de cocaïne soit le moins caractéristique et le plus ténu. Dans ce précipité pulvérulent on ne peut manquer de déceler les grandes et longues aiguilles fines de la benzoylecgonine, groupées en branches de genêt, et les macles en queue d'hirondelle de l'ecgonine sont discernées aisément. Quant aux cristaux maclés de méthylecgonine, leur assemblage en œillet est également distinctif, mais on les rencontre avec une moins grande fréquence dans les produits de décomposition de la cocaïne. Cette méthode permet d'évaluer le sens des altérations de la cocaïne *in vitro* et de rechercher sa transformation *in vivo* et dans le cadavre. Nous développerons cette importante question de la recherche toxicologique de la cocaïne dans une autre Revue.

Il nous a été possible de caractériser la morphine à côté des autres alcaloïdes de l'opium : les reineckates de narcotine, de papavérine, etc... précipités en solution aqueuse restent amorphes, tandis que celui de la morphine cristallise en moins d'une heure en grosses macles déjà visibles à l'œil nu.

Les réactions microcristallines que nous indiquons deviennent précieuses lorsque la dose d'alcaloïde trouvée dans les viscères est inférieure au milligramme et que par surcroît cet alcaloïde est pauvre en réactions colorées. C'est le cas encore de la cocaïne, de la benzoylecgonine et de l'ecgonine.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) O. T. CHRISTENSEN, *J. prakt. Chem.*, 1892, 45, 356.
- (2) H. D. DAKIN, *J. biol. Chem.*, 1933, 99, 531.
- (3) E. J. KAHANE, *J. Pharm. Chim.*, 1935, 22, 254.
- (4) M^{lle} M. FALLER, *Essai d'utilisation du sel de Reinecke pour la*

recherche et le dosage des bases organiques en toxicologie, Thèse Doct. Univ. (Pharm.), Strasbourg, 1939.

(5) G. BERTRAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 31, 434.

(6) J. JULIEN, *Contribution à l'étude du pouvoir rotatoire de quelques alcaloïdes en fonction du pH*, Thèse Doct. Univ. (Pharm.), Strasbourg, 1936, p. 74 et 86.

(7) W. J. FÜRST, *Contribution à l'étude physico-chimique et pharmacologique du Fœnugrec et de ses principaux constituants*. Thèse Doct. Univ. (Pharm.), Strasbourg, 1939

(8) P. DUQUENOIS, *Ann. Méd. Lég.*, 1939, 19,

(9) L. ROSENTHALER, *Arch. Pharm.*, 1927, 265, 319.

(10) CODEX MEDICAMENTARIUS GALLICUS, 6^e édit., t. 2, p. 987, Oberthür, Rennes, 1937.

(Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

N° 108. — Condensation d'une molécule organique ; par Marcel FRÈREJACQUE

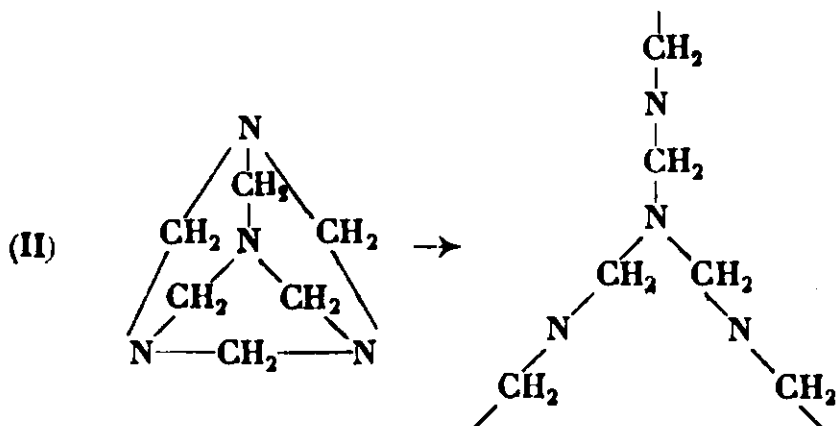
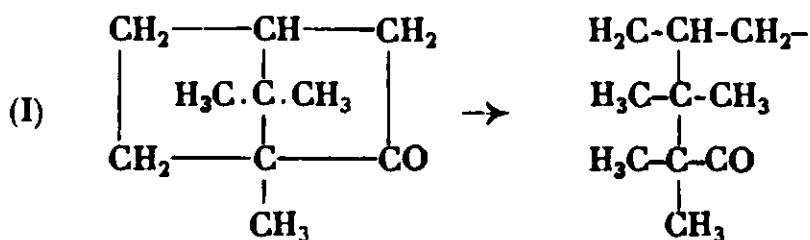
(6.3.1939.)

Au cours de la lecture de divers travaux publiés récemment sur la constitution des vitamines et des hormones, nous avons constaté que les auteurs se trouvaient placés tout d'abord devant le problème suivant : la formule brute $C H_a O_b N_n$ d'un corps organique P extrait d'un animal ou d'un végétal étant déterminée, combien de doubles liaisons et de cycles doit-on faire ligurer dans la formule plane développée de P ? Dans chaque cas particulier, les auteurs font un raisonnement plus ou moins rigoureux pour déterminer ce que l'appellerai la *condensation* γ du corps P, c'est-à-dire la somme du nombre des doubles liaisons et du nombre des cycles de la formule plane de P ; avec notre convention la *condensation* du benzène par exemple sera 4.

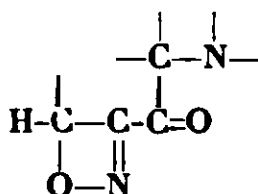
Je me propose d'établir ci-dessous une formule simple permettant de déterminer γ lorsqu'on connaît c , h , o et n .

Précisons auparavant ce que nous entendons par cycle dans une formule plane. M. Delépine a bien voulu nous faire remarquer que le nombre des cycles qu'on peut déduire de l'examen d'une formule plane ne correspond pas toujours au nombre réel des cycles existant dans la formule spatiale dont la formule plane n'est qu'une projection. C'est ainsi que la formule plane du camphre (I) ne fait apparaître que 2 cycles, alors que la formule spatiale en comporte 3 ; de même la formule tétraédrique de l'hexaméthylène-tétramine comporte 4 cycles, alors que la projection de cette formule (II) n'en fait apparaître que 3. De façon plus précise, nous dirons donc qu'une formule plane contient autant de cycles qu'il faut faire d'ouvertures de chaînes pour transformer cette formule en une formule à chaîne linéaire.

Les schémas ci-dessous montrent qu'il suffit bien d'ouvrir 2 chaînes dans la formule du camphre pour obtenir une chaîne linéaire ; de même 3 ouvertures transforment la formule de l'hexaméthylène-tétramine en une formule à chaîne linéaire.



Ces réserves étant faites, supposons écrite la formule plane entièrement développée du corps P.



Le nombre des traits figurant les liaisons dans le schéma ci-dessus est :

$$p_P = \frac{4c + h + 2o + 3n}{2}$$

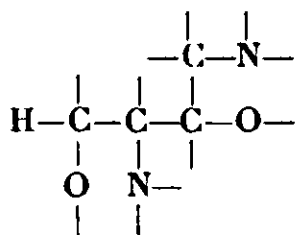
puisque de chaque atome de carbone partent 4 traits, de chaque atome d'hydrogène part un seul trait, etc.

Plus généralement, si P contenait a atomes monovalents, a_1 atomes A_1 de valence v_1 , a_2 atomes A_2 de valence v_2 ... etc., on aurait (1)

$$(a) \quad p_P = \frac{a + a_1 v_1 + a_2 v_2 + \dots}{2}$$

Considérons maintenant le corps P' obtenu en saturant les doubles liaisons et en ouvrant tous les cycles de P ; nous pouvons saturer les liaisons mises en liberté par des atomes monovalents : la formule obtenue

(1) La relation (a) exige que, dans une molécule organique, le nombre des atomes de valence impaire soit pair ; c'est là une règle bien connue des organiciens.



contiendra encore c atome de carbone, o atomes d'oxygène et n atomes d'azote, et plus généralement a_1 atomes de A_1 , a_2 atomes de A_2 , etc.

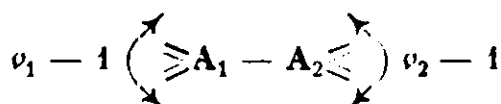
Dans la formule développée de P' figureront $\rho P'$ liaisons, et on a

$$(\beta) \quad \rho P' = \rho P + \gamma$$

car la saturation d'une double liaison ou l'ouverture d'un cycle augmente d'une unité le nombre des liaisons de P .

Mais nous pouvons calculer directement le nombre des liaisons dans la formule développée de P' .

En effet la formule représentant le corps résultant de l'union de A_1 (de valence v_1) et de A_2 (de valence v_2)



comporte : $v_1 - 1 + v_2 - 1 + 1$, liaisons.

Soudons à la chaîne $A_1 - A_2$ un atome A_3 (de valence v_3), le corps obtenu sera représenté par un schéma qui aura :

$$(v_1 - 1 + v_2 - 1 + 1 - 1) + v_3 - 1 + 1 = v_1 - 1 + v_2 - 1 + v_3 - 1 + 1 \text{ liaisons.}$$

Plus généralement on aura donc :

$$(\delta) \quad \rho P' = 1 + a_1 (v_1 - 1) + a_2 (v_2 - 1) + \dots$$

De la comparaison des relations (a) (β) et (δ), on tire :

$$\gamma = \rho P' - \rho P = \frac{2 - a + a_1 (v_1 - 2) + a_2 (v_2 - 2) + \dots}{2}.$$

Dans l'immense majorité des cas où P ne renferme que des atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote trivalent, on aura par conséquent :

$$\gamma = c + 1 - \frac{h - n}{2}.$$

De la formule plus générale établie ci-dessus, on déduirait que si P contient n_1 atomes d'azote trivalent et n_2 atomes d'azote pentavalent on aurait

$$\gamma = c + 1 - \frac{h - n_1 - 3n_2}{2}$$

Quant aux atomes de soufre divalents, ils n'interviennent pas

dans le calcul de γ ; les atomes d'oxygène ou de soufre tétravalents, devraient être par contre comptés comme carbone.

Cette formule est naturellement applicable aux corps contenant des triples liaisons, étant entendu qu'une triple liaison apporte à elle seule une condensation de 2.

Remarquons enfin qu'elle ne s'applique qu'à des corps qui sont justiciables de la théorie de la valence. Si le calcul conduisait, à partir d'une analyse, à une valeur négative de γ , on devrait sans doute conclure à la présence d'eau de cristallisation dans le corps étudié. C'est sans doute le cas de corps qui répondent aux formules suivantes : $C_{15}H_{33}O_2$, $C_{20}H_{44}O_9$, $C_{21}H_{49}O_6(?)$ que j'ai relevées dans la littérature chimique.

La notion de *condensation* que nous venons d'exposer ci-dessus nous paraît susceptible de rendre des services d'ordre pratique et même pédagogique. Il est possible que la formule que nous avons établie ait déjà été publiée sous une forme ou sous une autre ; du moins est-elle peu connue.

Signalons d'ailleurs que M. Delépine (2) a fait un calcul un peu analogue dans le cas particulier des alcaloïdes ne renfermant ni noyau benzénique, ni noyau pyridique.

Voici quelques exemples du calcul de γ .

Vitamine E : $C_{29}H_{50}O_2$; $\gamma = 5$; la formule développée actuellement adoptée contient 3 doubles liaisons et 2 cycles.

Vitamine B₂ : $C_{17}H_{20}O_6N_4$; $\gamma = 10$; la formule qu'on lui attribue possède 7 doubles liaisons et 3 cycles.

Vitamine B₁ : $C_{12}H_{17}ON_4SCl$ (chlorure d'ancurine) ; il y a un atome d'azote pentavalent ; l'atome de soufre est divalent ; $\gamma = 7$; la formule assignée à cette vitamine comporte 5 doubles liaisons et 2 cycles.

(Muséum d'Histoire Naturelle. Laboratoire de Chimie organique.)

N° 109. — Contribution à l'étude des os en cours de fossilisation. Essai de détermination de leur âge ; par MM. E. BAYLE (†), L. AMY et M. RONDEAU DU NOYER.

(7.3.1939.)

On décrit une méthode de dosage de la matière organique, des carbonates alcalinoterreux et du fluor sur une même prise d'essai dans les os, puis on suit les variations de composition chimique au cours de la fossilisation. A âge égal il y a une corrélation nette entre les deux premiers éléments. On en déduit un coefficient empirique (matière organique — 1,4 carbonate de chaux) permettant de suivre approximativement le vieillissement des os.

On étudie systématiquement les variations de structure histologique parallèlement aux variations de composition chimique.

L'examen de la structure histologique donne de meilleurs résultats pour les os de quelques centaines d'années et l'étude de la composition chimique pour les os antérieurs à la période historique.

(2) GAUTIER et DELÉPINE. Cours de Chimie organique, 3^e édition, p. 734 et 739. Masson et Cie, à Paris.

Il arrive assez souvent que soit dans un but judiciaire, soit dans un but archéologique, on ait à déterminer l'âge d'ossements retrouvés au cours de fouilles.

Nous nous sommes proposés d'étudier les modifications que subissent les os au cours de la fossilisation et de rechercher si ces modifications sont assez régulières pour permettre de dater des os d'origine inconnue.

Les os malgré leur dureté et leur rigidité due à leur grande richesse en substances minérales renferment cependant une proportion notable de matière organique essentiellement constituée par un albuminoïde : l'osséine. D'après Fremy (1) les os frais renferment 30 à 40 0/0 d'osséine, 58 à 63 0/0 de phosphate de chaux, 1,0 à 1,8 0/0 de phosphate de magnésie et 5 à 10 0/0 de carbonate de chaux. Lorsque les os sont enfouis dans le sol, suivant les circonstances, tantôt ils sont attaqués et disparaissent, tantôt au contraire ils gardent sensiblement leur aspect extérieur tout en subissant une très lente modification de composition : ils se fossilisent. En quoi consistent exactement ces modifications ? Le problème ne paraît pas avoir tenté de nombreux chercheurs. Les premières analyses précises effectuées sur les os sont dues à Fremy. Cet auteur à côté d'un grand nombre d'analyses effectuées sur des os frais n'a étudié que quelques os fossiles. Il a observé des modifications importantes de composition et en particulier une diminution de la teneur en matières organiques ; mais il n'a pas précisé les époques géologiques des terrains d'où provenaient ses os et ses résultats sont inutilisables dans une étude systématique.

Scheurer-Kestner (2-3) a montré que la disparition de la matière organique était précédé d'une solubilisation partielle de l'osséine. Malheureusement le rapport osséine soluble/osséine totale semble varier beaucoup avec la nature de l'os, la composition du terrain et même, à âge égal avec la distance de l'os au-dessous du niveau du sol.

Il faut arriver jusqu'à Carnot (4) pour trouver une étude systématique des variations de la composition des os au cours de la fossilisation. Cet auteur a effectué un grand nombre d'analyses complètes d'os fossiles et il a constaté que lorsqu'un os était enfoui dans le sol, il y subit très lentement des modifications plus ou moins profondes. La lente circulation de substance qui se produit même dans les milieux réputés les plus imperméables, entraîne et disperse les substances solubles et apporte de nouveaux éléments carbonate de chaux, silice, oxyde de fer, etc. Carnot a également constaté que ni la teneur en ces éléments, ni celle en matière organique n'étaient caractéristiques. Par contre le dosage du fluor lui a montré l'importance de cet élément. D'après lui le phosphate de chaux de l'os absorberait des quantités de plus en plus grandes de fluor sous forme de fluorure de calcium et formerait avec ce composé une combinaison identique à l'apatite : fluophosphate de calcium $P_3O_{12}FCa_3$. Le rapport F/P_2O_5 passant de la valeur 0,0052 dans les os frais à la valeur 0,090 correspondant à l'apatite ; mais cette transformation serait extrêmement lente et seuls les os des périodes primaires et secondaires seraient « saturés » en fluor.

Le travail de Carnot, ou plus exactement la méthode de dosage du fluor imaginée par cet auteur à l'occasion de son étude sur les os fossiles (5) a été vivement critiquée et il paraît à peu près certain que les valeurs qu'il a indiquées, au moins pour les os récents, sont sensiblement trop élevées.

Aucun auteur n'ayant repris à notre connaissance le travail de Carnot ni d'une façon plus générale l'étude chimique des ossements fossiles, nous considérons que jusqu'à nos propres recherches le problème était resté entier.

Nous avons tout d'abord repris l'étude de la teneur en fluor dans les os. D'autre part nous avons pensé que la solubilisation partielle de l'osséine constatée par Scheurer-Kestner devait être précédée de la désorganisation du tissu osseux : les os en effet constituent un véritable tissu participant à la vie de l'organisme et présentant une structure microscopique caractéristique. Nous avons donc complété notre étude chimique par une étude histologique systématique d'os de plus en plus âgés.

Ce sont surtout des os humains qui ont servi à cette étude au moins pour la période historique. Pour les périodes antérieures : néolithique, moustérienne, etc. les ossements humains étant excessivement rares ou inexistants, nous avons eu recours à des débris d'os d'animaux divers. Le matériel expérimental a été mis à notre disposition par MM. Boule et Antony professeur du Muséum et par M. Armand Viré directeur des laboratoires des Hautes Etudes du Muséum. De son côté M. Malherbe directeur général des affaires départementales de la Seine, nous a permis d'extraire des ossements des tombes désaffectées. C'est pour nous un agréable devoir de les remercier de leur extrême obligeance.

1. *Etude des variations chimiques.*

Aucune des techniques de dosage du fluor déjà décrites ne nous ayant donné pleine satisfaction, nous en avons tout d'abord mis au point une nouvelle permettant de n'opérer que sur une prise d'essai très faible de l'ordre du gramme afin de n'altérer qu'un minimum des pièces à conviction ou de musées toujours très précieuses. Notre technique de dosage (6) débutant par la destruction de la matière organique, nous en avons profité pour doser celle-ci ainsi que les carbonates alcalino-terreux sur la même prise d'essai.

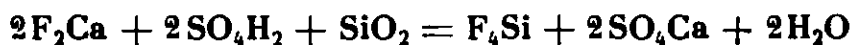
TECHNIQUE OPÉRATOIRE.

MATIÈRE ORGANIQUE ET CARBONATES ALCALINO-TERREUX. — *Principe :* Par calcination on détruit la matière organique et décompose les carbonates alcalino-terreux. La perte de poids ainsi observée représente donc la somme : matière organique + CO_2 des alcalino-terreux. Par traitement au carbonate d'ammoniaque on régénère les carbonates alcalino-terreux ce qui permet de calculer la matière organique.

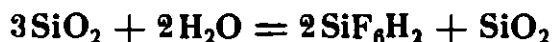
Pratiquement l'échantillon à essayer est réduit en poudre, séché

à l'étuve à 100° à poids constant et pesé. Soit p_1 son poids. On le calcine ensuite à 800° au four électrique jusqu'à décoloration complète ; après refroidissement on pèse les cendres, soit p_2 leur poids. On reprend ensuite par quelques cm³ d'une solution de carbonate d'ammoniaque à 10 0/0, on évapore au bain-marie puis chasse l'excès de carbonate d'ammoniaque à l'étuve à 200° jusqu'à poids constant. Après refroidissement on pèse les cendres carbonatées, soit p_3 la valeur trouvée. $p_1 - p_3$ est la matière organique, $p_3 - p_2$ le CO₂ des carbonates alcalino-terreux ; nous avons exprimé les résultats en carbonates de chaux en multipliant cette valeur par 2,278.

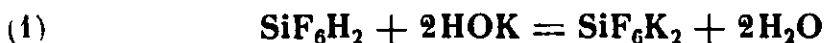
FLUOR. — *Principe* : 1° Par distillation en présence de silice et d'acide sulfurique, les fluorures sont transformés en fluorure de silicium volatil :



2° Au contact de l'eau le fluorure de silicium se décompose en silice et acide silicifluorhydrique :

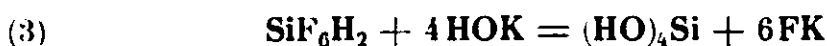


3° La neutralisation d'une solution d'acide silicifluorhydrique par un alcali s'effectue suivant les conditions opératoires d'après l'une des deux équations suivantes :



Ces deux réactions ont déjà été utilisées séparément pour le dosage de l'acide silicifluorhydrique la première par Penfield (7) et par Treadwell (8), la deuxième par N. Salbom et F. W. Hinrichsen (9) et par L. Schucht et W. Möller (10). Mais aucune des deux n'est caractéristique de l'anion silicifluorhydrique. Or en traitant les cendres d'os par l'acide sulfurique, on dégage des quantités très importantes d'acides étrangers ClH, SO₂, PH₃, etc., qu'il est indispensable d'absorber séparément ce qui complique énormément et rend très aléatoire la méthode.

La combinaison des deux équations (1) et (2) nous a permis d'obtenir une réaction spécifique de l'anion SiF₆⁻⁻ et par conséquent d'éviter toutes ces difficultés. En effet la deuxième réaction peut être considérée comme résultant de la première et de la décomposition de l'anion SiF₆⁻⁻ suivant l'équation :



Le silicifluorure de potassium peu soluble dans l'eau et surtout dans les mélanges hydroalcooliques (11) devient tout à fait insoluble en présence d'alcool et d'éther. Il suffit donc d'ajouter un sel de potassium, de l'alcool et de l'éther à la solution complexe pour précipiter entièrement l'anion SiF₆⁻⁻. Plutôt que de séparer le pré-

cipité, ce qui serait très délicat sur quelques miligrammes, il suffit de neutraliser exactement la solution puis de distiller l'éther et l'alcool, le silicifluorure de potassium se redissout, l'addition d'un sel de calcium le décompose, la solution redevient acide et il faut ajouter exactement la quantité d'alcali indiquée par l'équation (3) pour obtenir de nouveau la neutralité. La présence d'autres acides ne gêne pas car on peut utiliser le même indicateur pour les deux virages.

Réalisation pratique : on prépare d'abord de la silice et de l'acide sulfurique tous deux exempts de fluor en chauffant de la farine de quartz dans l'acide sulfurique à 160° pendant 5 heures.

Production et distillation du fluorure de silicium. L'appareil utilisé se compose d'un petit ballon en pyrex de 60 cm³ environ de capacité et fermé par un bouchon rodé. Ce bouchon est muni d'une part d'un tube plongeant jusqu'au fond du ballon, d'autre part d'un tube à dégagement. Le premier permet d'introduire soit de l'acide sulfurique, soit de faire circuler de l'air rigoureusement sec. Il est, dans ce but, relié à un système de tubes desséchants garnis respectivement de chlorure de calcium, acide sulfurique, ponce sulfurique et ponce phosphorique. Le tube à dégagement aussi court que possible et sans aucun raccord vient plonger dans une goutte de mercure au fond d'une petite éprouvette remplie d'une solution de chlorure de potassium à 5 0/0. La goutte de mercure est destinée à empêcher toute trace de vapeur d'eau de remonter dans le tube à dégagement.

On dessèche à fond le ballon et son tube de dégagement, on introduit la cendre d'os intimement mélangée avec 0,10 à 0,20 g. de silice, on monte l'appareil, introduit 10 cm³ de solution de chlorure de potassium dans l'éprouvette et fait circuler de l'air rigoureusement sec pendant une demi-heure en réglant le débit de façon à ce que le gaz se dégage à raison d'une bulle par seconde au sein du liquide de l'éprouvette. Au bout de ce temps on introduit 10 cm³ d'acide sulfurique de densité 1,83. Continuant à maintenir la circulation d'air sec, on chauffe le ballon au bain de sable jusqu'à la température de 160° que l'on maintient pendant deux heures.

Au bout de ce temps, on démonte l'appareil et l'on rince le tube à dégagement avec 5 cm³ de la solution de chlorure de potassium, on réunit le liquide de rinçage au liquide de l'éprouvette puis on ajoute une partie d'alcool à 97° et une demie-partie d'éther. On laisse déposer 15 minutes puis on ajoute une goutte de solution alcoolique de phénol-phtaléine et on neutralise exactement avec de la potasse décimale. La neutralité étant obtenue, on porte à l'ébullition après addition de 5 cm³ d'une solution de chlorure de calcium à 5 0/0 rigoureusement neutre à la phtaléine. La liqueur se décolore on la neutralise au fur et à mesure en mesurant exactement le volume de liqueur décimale nécessaire (avec une micro-burette). La réaction est terminée lorsque la teinte rose persiste à l'ébullition.

L'équation (3) montre que 4 molécules de potasse correspondent à 6 de FH c'est-à-dire à 60 g. de ce composé. Il suffit donc de multiplier par 3 le volume en cm³ de liqueur décimale pour avoir en

milligrammes la teneur en fluor de la prise d'essai exprimée en acide fluorhydrique.

Résultats obtenus.

En possession d'une méthode satisfaisante, notre premier soin a été de rechercher si la composition des os était homogène. Pour cela nous avons analysé la partie compacte et la partie spongieuse d'un même os. Le tableau I donne par exemple le résultat obtenu avec un fémur humain de l'époque mérovingienne et provenant de la vallée du Petit-Morin.

TABEAU I.

Variation de la composition chimique d'un même os fossile (mérovingien) suivant la région anatomique.

	Matière organique	Carbonate de chaux	Acide fluorhydrique
Partie compacte.....	23,3 0/0	6,5 0/0	0,262 0/0
Partie spongieuse.....	14,0	10,6	0,487

Cette différence est donc considérable. Par contre pour différentes régions compactes d'un même os ou même des os différents d'un même squelette, les variations sont à peu près négligeables. Nous nous sommes donc attachés à n'utiliser que ces parties compactes et à peu près exclusivement que des os longs (fémurs ou tibias humains).

Le tableau II résume les principaux résultats obtenus dans ces conditions (page suivante).

Discussion.

L'examen de ce tableau suggère les remarques suivantes :

1° Nous sommes nettement en désaccord avec Carnot sur la teneur en fluor des os frais. Alors que cet auteur a trouvé une teneur de 0,300 0/0 de cet élément nous n'en avons obtenu que 5 à 10 fois moins;

2° Par contre, comme cet auteur, nous avons observé que les os s'enrichissent en fluor et en carbonate de chaux et perdent leur matière organique au fur et à mesure qu'ils vieillissent.

La teneur en carbonate de chaux n'est nullement caractéristique de l'âge. La teneur en matière organique et surtout en fluor le sont un peu plus mais beaucoup moins que l'on pouvait s'y attendre d'après les résultats de Carnot. Il est vrai que cet auteur avait étendu son travail aux époques tertiaires et secondaires et que nous nous sommes limités à des périodes beaucoup plus récentes.

Quelle peut-être la cause de la divergence entre la composition chimique des os de la même époque ? La nature du terrain joue certainement un rôle essentiel à cet égard. Remarquons en effet que les 4 os moustériens de Quina qui proviennent cependant de quatre points différents dans le gisement ont des teneurs en matière organique et en carbonate de chaux très voisines.

TABLEAU II.

Variation de la composition chimique des os fossiles avec leur Age.

Age de l'os	Provenance	Nature	Matière organique	Carbonate de chaux	Acide fluorhydrique
Frais		Bœuf	36,7 0/0	1,7 0/0	0,027 0/0
Frais		—	43,1	1,9	0,082
1922	Cimetière de Bagneux.	Femme	30,6	1,4	0,057
1916	—	Enfant	35,8	0,0	0,044
1916	—	Homme	32,5	2,4	0,077
1916	—	—	31,0	1,9	0,032
1916	—	—	29,7	2,4	0,037
1916	—	—	31,0	3,0	—
1910	—	—	31,8	1,8	0,056
1904	—	—	31,0	2,6	0,054
1896	—	—	30,3	2,3	0,058
1886	—	—	31,2	1,4	0,066
1855	Cimetière du Bois de Boulogne.	—	26,3	1,0	0,048
1850	—	—	22,9	1,3	0,090
1830	—	Enfant	34,1	3,6	0,102
16 ^e siècle	Cimetière des Innocents.	Homme	28,9	2,4	0,009
Moyen-Age	Clermont-Ferrand.	—	17,2	3,1	0,112
Mérovingien	Pommiers (Soissons).	—	13,9	4,5	0,026
—	Vallée du Petit-Morin.	—	23,3	6,5	0,262
—	Forêt de St-Germain.	—	12,0	7,1	0,132
—	—	—	13,9	12,5	0,213
—	Cimetière de Pluméro.	—	13,2	10,0	0,078
Callo-romain	Boulogne-sur-Mer.	—	23,8	4,6	0,029
—	Forêt de Complègne.	—	14,4	5,7	0,104
—	—	—	12,5	5,7	0,208
Age du bronze	Tutulus dos Lacs (Lozère).	—	27,2	4,5	0,029
—	Grottes de Sallèles (Aude).	—	24,0	6,8	0,113
Age du cuivre	St-Cézaire.	—	26,3	6,1	0,129
Néolithique-supérieur	Tourbières de la Somme.	Oiseau	25,0	7,1	0,715
Néolithique-supérieur	—	Ruminant	22,8	6,2	0,670
Néolithique-supérieur	Tourbières de Rokenhausen.	—	27,8	3,0	0,159
Néolithique-supérieur	Tourbières de Télamone.	—	17,2	6,9	0,059
Néolithique-supérieur	Tourbières de Paladru.	—	34,2	2,4	0,102
Néolithique	Vallée du Petit-Morin.	Homme	5,8	0,0	0,122
—	—	—	17,6	8,2	0,356
—	—	—	20,6	10,0	0,140
—	Grotte de St-Mitre Reillane (Basses-Alpes).	—	11,4	5,9	0,709
—	Grotte de la douve St-Saturnin d'Apt (Vaucluse).	—	14,0	6,4	0,223
—	Grotte des Combaux, St-Saturnin d'Apt (Vaucluse).	—	13,1	4,1	0,051
—	Grotte de Tai Remonliu (Gard).	—	11,9	7,7	0,103
—	Grotte Nicolas Ruseaux (Gard).	—	12,5	12,3	0,303
—	Sépulture d'accroupi. Fonds des Cabanes Villeneuve-les-Avignons (Vaucluse).	—	18,9	13,7	0,109
—	Grotte du Crâne noir, Roquemaure (Gard).	—	15,4	16,5	0,078
—	Grotte Sardanelle, Remonliu (Gard).	—	17,2	8,0	0,103
—	Grotte de Cabias-Lirac (Gard).	—	17,7	16,2	0,131
—	Grotte de Soulon Robian (Vaucluse).	—	23,4	20,7	0,285
—	Grotte Salpêtrière, Remonliu (Gard).	—	9,5	12,6	0,154
—	Sépulture de Méru (Oise).	—	11,6	4,1	0,278
—	Source du Petit-Morin (Marne).	—	12,9	4,2	0,082
—	Grotte de Bérigoule Murs (Vaucluse).	—	5,8	9,1	0,252
—	Sépulture de Charpin Goult (Vaucluse).	—	11,8	5,7	0,115

Nous nous sommes alors demandé s'il n'y avait pas une corrélation entre les trois quantités : matière organique, carbonate de chaux et fluor. Nous avons pour cela calculé le coefficient de corrélation qui existait entre ces trois quantités dans les 24 os néolithiques du tableau II. Le calcul, effectué suivant les règles classiques du calcul des probabilités donne : — 0,06 pour le couple fluor-carbonate de chaux, — 0,04 pour le couple fluor-matière organique et 0,46 pour le couple matière organique-carbonate de chaux. La teneur en fluor est donc absolument indépendante des deux autres, tandis que ces dernières sont nettement sous la dépendance l'une de l'autre. Le coefficient étant positif, on peut dire que la teneur en matière organique reste d'autant plus grande qu'il y a plus de carbonate de chaux ; autrement dit qu'un terrain pétrifiant retarde la disparition de la matière organique.

Il est donc possible de calculer un coefficient empirique qui tienne compte à la fois des deux quantités matière organique et carbonate de chaux. Toujours en utilisant les valeurs relatives aux os néolithiques le calcul montre que c'est l'expression (*matière organique*) - 1,4-(*carbonate de chaux*) qui est le plus favorable.

TABLEAU II (*Suite*).

Age de l'os	Provenance	Nature	Matière organique	Carbonate de chaux	Acide fluorhydrique
Néolithique	Sépulture de la Bouisse-Murs (Vaucluse).		9,6 0/0	6,7 0/0	0,149 0/0
—	Station de Buan-Sault (Vaucluse).		10,8	4,3	0,175
—	Grotte de Castelleras-Morieux (Vaucluse).		11,8	23,3	0,127
—	Grotte de la Chapillaux-Sault (Vaucluse).		10,8	6,6	0,107
—	Sépulture du Rocher du Renard Rondijon, Arpière (Htes-Alpes).		17,9	9,0	0,183
—	Grotte de Fourca-Lioux (Vaucluse).		11,0	21,0	
Magdalénien-supérieur			6,9	6,2	0,082
Muustérien	Quina (Charentes).		13,1	6,1	0,260
—	—		16,0	5,3	0,319
—	—		17,5	5,5	0,647
—	—		15,7	6,2	0,118
—	Baume des Peyrards-Buoux (Vaucluse).		12,1	6,3	0,218
Acheuléen	Limon amené de St-Acheul (Somme).		7,4	9,7	0,998

Nous avons alors effectué le calcul pour les os portés au tableau II et nous avons reporté les valeurs ainsi obtenues sur le diagramme de la figure 1. Nous donnons à la figure 2 le diagramme correspondant aux valeurs isolées du fluor (*). On peut constater que les valeurs portées sur le premier diagramme sont très sensiblement moins dispersées que celles du deuxième diagramme.

(*) Nous n'avons pas tenu compte dans ces diagrammes des valeurs des os néolithique-supérieur provenant des différentes tourbières. Il s'agit là de milieux tout à fait particuliers dans lesquels les échanges sont extrêmement réduits et qui ne pourraient que fausser l'allure générale des phénomènes.

La détermination de la date d'un os fossile d'origine inconnue uniquement d'après ces diagrammes est très grossière. C'est ainsi

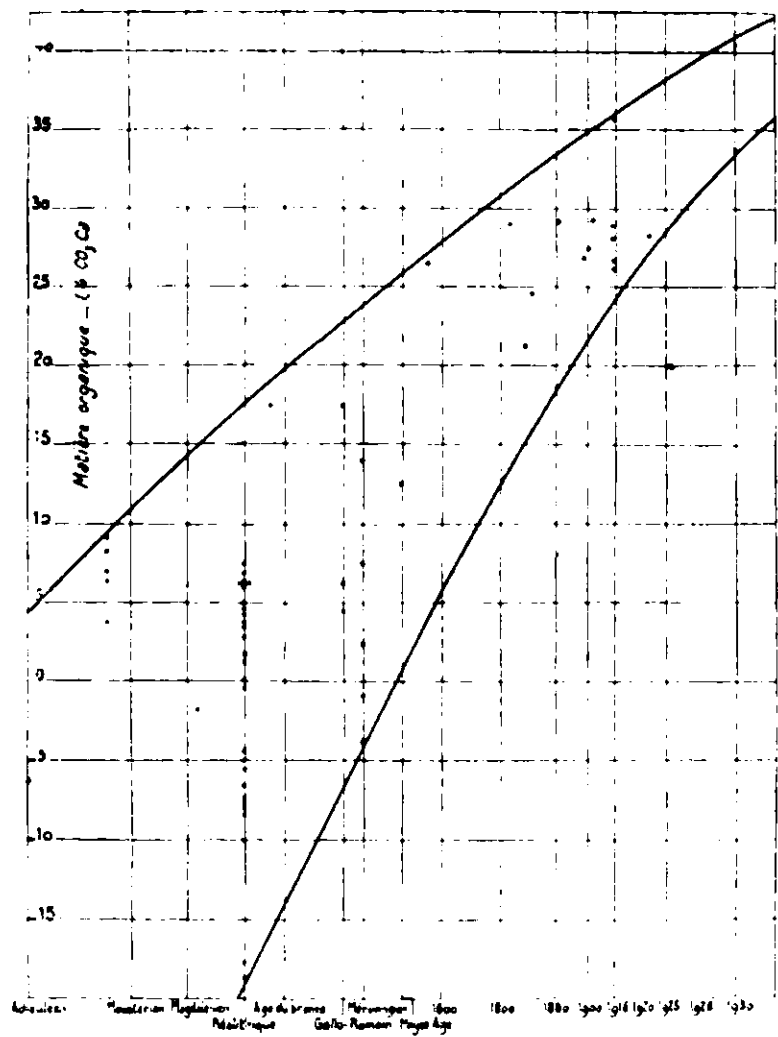


Fig 1

que l'on peut obtenir la même valeur du coefficient (matière organique)-1,4-(carbonate de chaux pour un os monstérien et pour un os du xvii^e siècle ou pour un os frais et pour un os de 40 ans. Néanmoins la considération simultanée des deux diagrammes permet la plupart du temps d'obtenir un résultat nettement meilleur. Reprenons en effet les 24 os néolithiques du tableau II puis oubliant leur date cherchons à trouver leur âge minimum en reportant la teneur en fluor et celle du coefficient m. 0-1,4 C.C sur les diagrammes. Nous obtenons :

Ou âge minimum de 4 siècles dans 25 0/0 des cas.				
—	—	de 8 siècles	—	25 0/0
—	—	de 12 siècles	—	20 0/0

et pour le reste un Age minimum compris entre l'époque gallo-romaine et l'Age du cuivre.

La supériorité très nette du premier diagramme sur celui du fluor suggère que c'est du côté de l'étude de la matière organique que

l'on peut attendre les meilleurs résultats. Nous allons voir qu'effectivement l'étude de la structure histologique complète utilement l'étude de la composition chimique.

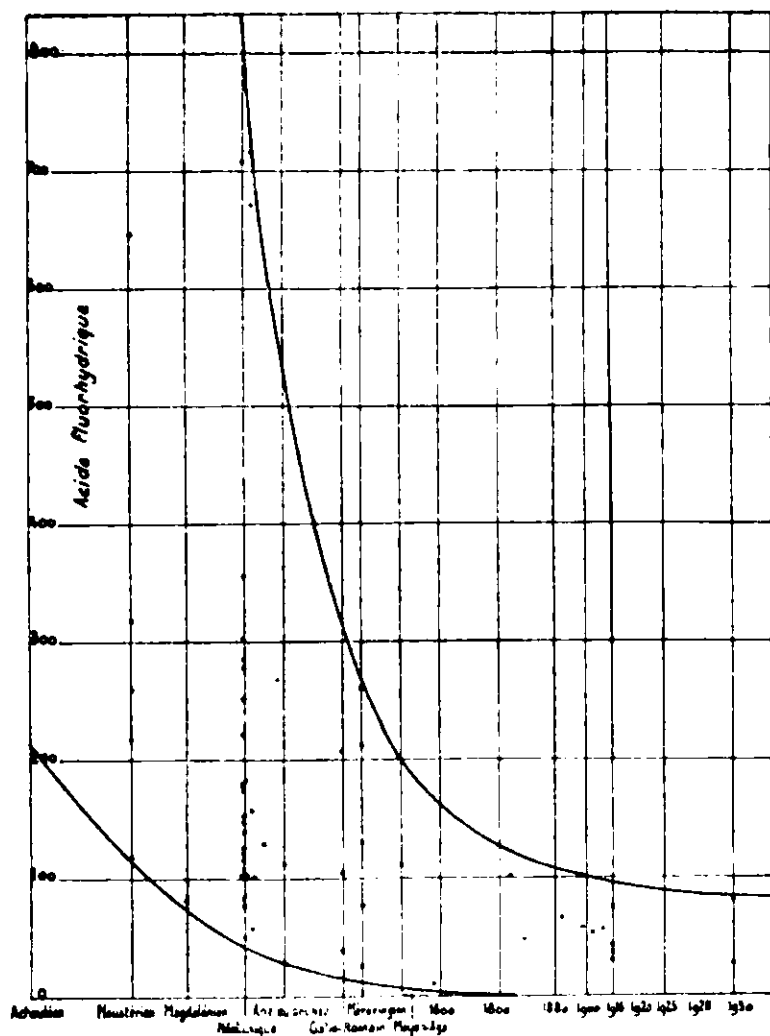


Fig 2

II. Etude de la structure histologique.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — 1° Les os sont tout d'abord fixés dans le liquide de Bouin (*) puis décalcifiés suivant la méthode de Schaeffer. Pour cela ils sont immergés dans une solution aqueuse d'acide azotique à 3 0/0, lavés 24 heures dans l'alun de potasse à 5 0/0 puis longuement à l'eau distillée. On traite ensuite suivant la technique de Rettrier et Lelièvre : les pièces sont déshydratées par action successive de l'alcool au 1/3, de l'huile d'aniline, puis imprégnées 12 heures dans l'huile de cèdre, 17 heures dans un mélange d'huile de cèdre et de paraffine 36° enfin incluses dans la paraffine

(*) La composition du liquide de Bouin est la suivante :

Solution aqueuse saturée d'acide picrique.....	30 cm ³
Formol à 40 0/0.....	10 cm ³
Acide acétique cristallisable.....	2 cm ³

à 54°. Après avoir été débitées en ruban, les coupes ont été colorées par les méthodes suivantes :

- a) Par le carmin aluné, puis par l'hémalun et finalement différenciation par l'acide chlorhydrique très faible et picriqué.
- b) Par la méthode de Van Gieson : coloration à la laque ferrique Heidenhain, puis par le mélange de Van Gieson (acide picrique et rubiné acide).
- c) Par la méthode de Curtis : noir de naphthol- β .
- d) A la safranine.
- e) Par la méthode de Gaussen à l'histopolychrome.

2° Dans un certain nombre de cas, la décalcification ne peut pas être effectuée. En effet, traitée par les acides, les os suffisamment fossilisés se disloquent complètement et il est impossible d'obtenir une pièce utilisable. Nous avons donc préparé des lames osseuses très minces de quelques millièmes de millimètre d'épaisseur analogues aux coupes minéralogiques ordinaires, c'est-à-dire par usure progressive.

RÉSULTATS OBSERVÉS. — *Os frais* : Il nous paraît indispensable de rappeler sommairement l'aspect d'une coupe d'os frais vue au microscope.

Un os long coupé perpendiculairement à sa plus grande dimension présente tout d'abord au microscope une série d'orifices circulaires de 0,2 mm. environ de diamètre et qui représentent les *canaux de Havers*. La matière osseuse qui limite ces canaux s'appelle *matière interstitielle*. Elle est disposée en petites lamelles serrées les unes contre les autres perpendiculairement aux bords des canaux de Havers et formant de 5 à 10 couches concentriques autour de chaque canal.

Entre ces lamelles sont creusées de petites cavités que l'on appelle corpuscules osseux ou *ostéoplastes* réparties en assises concentriques aux canaux de Havers. Elles communiquent entre elles par des fissures étroites creusées dans la substance interstitielle : les *canalicules osseux*.

Dans chaque ostéoplaste se trouve une cellule en étoile ou *ostéoblaste* dépourvue de membrane et dont les pseudopodes s'anastomosent avec ceux des cellules voisines à travers les canalicules osseux.

Enfin signalons que les canaux de Havers sont parcourus par de très fins vaisseaux sanguins accompagnés de filets nerveux assurant la nutrition et la sensibilité de la matière osseuse.

Nous avons examiné une vingtaine d'os fossiles choisis parmi ceux dont nous avons donné la composition chimique. La disparition de la structure se fait en général dans l'ordre suivant :

1° Les ostéoblastes disparaissent les premiers, en même temps que les vaisseaux sanguins des canaux de Havers et que sur les coupes décalcifiées la masse fondamentale perd peu à peu son pouvoir tinctorial ;

2° Les lamelles osseuses se soudent les unes aux autres pour former d'abord des couches concentriques puis une masse unique.

Les canalicules osseux s'oblitérent tandis qu'au contraire les ostéoplastes s'élargissent. ;

3° Sur les coupes décalcifiées la masse fondamentale devient de plus en plus lacunaire puis se disloque complètement. En même temps toute trace de structure osseuse disparaît : les systèmes de Havers cessent d'être différenciés puis les canaux eux-mêmes disparaissent à leur tour.

Cependant cette évolution est assez schématique et il se produit quelquefois des inversions. D'autre part l'état de la structure histologique varie souvent sensiblement d'un point à un autre d'un même os : ce phénomène est particulièrement sensible pour les os plats ; il est beaucoup moins important pour les os longs. Nous pensons que ces différences doivent surtout provenir d'une attaque superficielle des os en cours de dissolution.

Si l'on se limite uniquement à la partie compacte des os longs l'évolution paraît assez régulière et des os de même date mais d'origine différente présentent en général une structure assez comparable. L'étude histologique est donc sensiblement plus fructueuse que la méthode chimique pour la détermination des os récents (quelques siècles) : c'est d'ailleurs l'inverse qui se produit lorsque l'on dépasse au contraire la période historique.

Voici à titre d'exemple les résultats les plus typiques observés :

1° *Os humain de 1916 provenant du cimetière de Bagneux.* — Sur la coupe non décalcifiée, on aperçoit très nettement les zones lamellaires osseuses concentriques parcourues par les nombreux canalicules des ostéoplastes. Les lamelles paraissent légèrement séparées. Les ostéoplastes forment des alignements très nets. Quelques-uns des canaux de Havers se trouvent encore remplis de matière provenant de la moëlle osseuse desséchée sur place.

Sur les coupes décalcifiées et colorées, l'osséine se teint très mal ; on observe cependant de nombreuses zones foncées correspondant aux zones intermédiaires. Les ostéoblastes ne sont plus visibles, mais dans les vides correspondant, on voit encore très souvent une zone colorée en rose, reste du protoplasme ; le noyau ne se différencie qu'exceptionnellement. La substance intérieure aux canaux de Havers, lorsqu'elle existe se colore en rose ; elle forme tantôt une masse informe non figurée, tantôt une masse douée de structure cellulaire et des noyaux colorés. Exceptionnellement on observe des cercles arrondis, minces paraissant correspondre aux vaisseaux.

2° *Os humain de 1855 provenant du cimetière du Bois de Boulogne.* — Sur les coupes non décalcifiées, les lamelles osseuses sont soudées en couches concentriques compactes. Les ostéoplastes sont très nets, un peu plus larges que dans les os frais ; les canalicules osseux ne sont plus visibles. De nombreux canaux de Havers présentent encore leur contenu.

Sur les coupes décalcifiées et colorées, il ne reste plus trace des ostéoblastes. Le contenu des canaux de Havers, lorsqu'il existe, est tantôt à l'état de masse non figurée, tantôt à l'état plus différencié et l'on peut alors y distinguer des éléments cellulaires avec leurs noyaux colorés. Très fréquemment on observe des vaisseaux

avec leurs parois très nettes et leurs endothéliums ; ils sont remplis d'hématies très bien conservées.

3° *Os humain du xvi^e siècle provenant du cimetière des Innocents.* — Sur une coupe à sec, on aperçoit très nettement les canaux de Havers, mais les systèmes de Havers ne sont plus nettement différenciés. Ils sont cependant encore délimités par la présence autour de chaque canal d'une zone plus claire dont l'ensemble dessine une espèce de marqueterie. Les ostéoplastes sont très élargis, les canaux toujours vides.

Sur une coupe décalcifiée et colorée, on aperçoit une masse compacte sans aucune structure cellulaire, mais seulement autour des canaux de Havers des séries de zones concentriques circulaires très nettes.

4° *Os humain provenant du cimetière mérovingien de Pluméro.* — Sur une coupe non décalcifiée, on s'aperçoit que les canaux de Havers entourés de larges bandes plus claires que le reste de la surface mais mal délimitées. Les ostéoplastes sont bien visibles et très élargis.

Sur la coupe décalcifiée et colorée, l'osséine présente de nombreuses lacunes. Autour des canaux, la zone correspondant aux systèmes est parfois un peu plus compacte, mais sans qu'il y ait jamais différenciation en zones concentriques.

5° *Os de l'âge du bronze provenant des grottes de Sallèles (Aude).* — Sur les coupes de l'os à sec, autour des canaux de Havers, la première zone interne des lamelles osseuses a parfois subsisté, mais dans ce cas les lamelles sont écartées et disloquées. Les autres zones n'ont plus de structure, les ostéoplastes sont encore plus élargis.

Sur les coupes colorées après décalcification, la matière fondamentale est légèrement alvéolaire, moins que dans l'os mérovingien de Pluméro : par contre l'osséine tout en restant un peu plus compacte autour des canaux l'est nettement moins que dans ce même os. Les canaux de Havers sont toujours vides.

6° *Os provenant d'une brèche néolithique des environs de Combeaux.* — A sec on ne voit plus aucune structure, seuls les canaux de Havers de grands diamètres sont encore visibles. Ostéoplastes, systèmes de Havers, etc., ont disparu.

Au cours de la décalcification, la substance organique se désagrège et il est impossible de préparer ainsi des coupes.

7° Enfin nous croyons intéressant de décrire la structure histologique des *os néolithiques provenant des Tourbières de Paladru*, pareque, comme nous l'avons déjà indiqué il s'agit là d'un milieu dans lequel les échanges étant très réduits on peut s'attendre à une évolution beaucoup plus lente ; la composition chimique était du reste nettement anormale (34 0/0 de matières organiques).

Sur la coupe non décalcifiée, les canaux de Havers sont bien marqués, leurs contours sont très nets ; les systèmes de Havers sont encore différenciés, les lamelles sont très visibles mais nettement séparées et lâches ; les zones concentriques ont, par contre, parfois disparu et l'on observe alors une structure rayonnée autour

des canaux, les lamelles des différentes zones paraissant se chevaucher.

Sur la coupe décalcifiée et colorée, la masse d'osséine est lacuneuse. Les zones correspondant aux systèmes de Havers sont encore bien visibles mais ne sont plus nettement séparées : l'ensemble donne encore l'impression d'une marqueterie, mais d'une marqueterie désorganisée. Les canaux de Havers sont toujours vides.

En somme il s'agit là des caractères généraux d'un os datant de 1500 à 2.000 ans, et la structure histologique est nettement moins évoluée que dans tous les autres os néolithiques que nous avons examinés.

Conclusions.

Pour déterminer l'Age d'un os fossile datant au plus de quelques siècles, l'étude de la structure histologique constitue le meilleur facteur ; au delà de cette période et jusqu'au début des temps historiques on peut combiner les résultats de l'analyse chimique et l'examen de la structure histologique. Pour les périodes antérieures seule la composition chimique est utilisable. Le meilleur résultat est alors donné par la considération du coefficient empirique (matière-organique)-1,4-(carbonate de chaux), complété par la teneur en fluor.

Cependant pour obtenir un résultat vraiment sûr et précis, tous ces facteurs sont insuffisants. De nouvelles recherches seraient nécessaires pour tenir compte de l'ensemble des influences extérieures : nature du terrain, humidité, aération, profondeur de l'enfouissement, etc.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) FREMY, Recherches sur les os, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1855, 43, 47.
- (2) A. SCHUBERT-KRSTNER, Sur la composition des ossements fossiles, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1870, 13, 199-212.
- (3) A. SCHUBERT-KRSTNER, De l'action de l'acide chlorhydrique sur l'osséine. Nouvelles recherches sur le dosage de l'osséine dans les ossements fossiles, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1870, 14, 11-16.
- (4) A. CARNOT, Recherches sur la composition générale et la teneur en fluor des os modernes et des os fossiles des différents âges, *Ann. Mines* (9), 1898, 3, 155-195.
- (5) A. CARNOT, Nouvelle méthode pour le dosage du fluor, *Ann. Mines* (9), 1898, 3, 130-147.
- (6) E. BAYLE et L. AMY, Sur le dosage de l'anion silicifluorhydrique et celui du fluor en général, *C. R.*, 1929, 188, 792-794.
- (7) S. L. PENFIELD, On a new volumetric method of determining fluorine, *Chem. News*, 1879, 39, 179-180.
- (8) F. P. TREADWELL, Manuel de Chimie analytique, revue et refondue par Marcel BOLL, t. 2, p. 437-441, in-8° Paris. Dunod, 1925.
- (9) N. SAHLBOM et F. W. HINRICHSSEN, Notiz über die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure, *Ber.*, 1906, 39, 2609-2611.
- (10) L. SCHUCUT et W. MÖLLER, Zur Analyse der Kieselfluorwasserstoffsäure, *Ber.*, 1906, 39, 3693-3696.
- (11) M. PIERRAT, Sur la solubilité de divers sels de potassium dans les mélanges d'eau et d'alcool, *C. R.*, 1921, 172, 1041-1043.

N° 110. — Condensation des éthers chloro et bromométhyliques sur les noyaux aromatiques; par MM. Gustave VAVON, Jean BOLLE et Jean CALIN (*).

(10.3.1939.)

L'éther chlorométhyllique en solution acétique se condense, sans catalyseur, sur les noyaux aromatiques. On suit la réaction en dosant l'éther qui n'a pas réagi; on l'hydrolyse par l'eau en présence de benzène et titre l'acide chlorhydrique formé. La vitesse varie dans de très larges limites en fonction des corps mis en œuvre: les substituants CH_3 , C_2H_5 , C_6H_5 , OCH_3 , OC_2H_5 , facilitent la réaction tandis que Cl , Br , I , CH_2Cl , CO_2H , NO_2 la rendent plus difficile. Voici quelques vitesses rapportées à celle du benzène prise pour unité: toluène 3; *m*-xylène 24; mésitylène 600; anisole 1300; diméthyl-3.5-anisole > 100.000 ; chloromésitylène 2; nitrobenzène et nitromésitylène trop petites pour être mesurées.

L'éther bromométhyllique agit environ 10 fois plus vite que l'éther chloré. Différents dérivés chlorés et bromés ont été ainsi préparés. Dans tous les cas on a pu les hydrogéner par le noir de platine; si l'on fixe seulement 2 H on remplace le groupe CH_2Cl ou CH_2Br par CH_3 sans hydrogéner le noyau. C'est ainsi que l'on a transformé progressivement le mésitylène en hexaméthylbenzène, l'anisole en pentaméthylanisole. L'ensemble des deux réactions condensation et hydrogénation, constitue ainsi une méthode commode pour méthyler les noyaux aromatiques.

Ayant eu à appliquer la méthode de Sommelet (1), condensation de carbures aromatiques avec l'éther chlorométhyllique en présence de tétrachlorure d'étain. $\text{ArH} + \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{OH}$ nous avons été amenés à réaliser cette réaction avec des quantités variables de catalyseur et finalement sans aucun catalyseur.

On sait que de nombreuses réactions analogues ont été étudiées par différents auteurs.

Blanc (2) introduit le groupe CH_2Cl dans les carbures aromatiques par le mélange formol ou trioxyméthylène et acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc.

Darzens (3) dans ses synthèses de dérivés naphthaléniques fait agir à froid une solution de trioxyméthylène et d'acide chlorhydrique dans l'acide acétique.

Quelet (4) et ses collaborateurs qui ont fait de nombreuses synthèses au départ d'éthers-oxydes phénoliques, emploient le formol et l'acide chlorhydrique, avec ou sans catalyseur, en modifiant la technique suivant la fragilité du dérivé halogéné qui doit se former.

Par l'emploi de l'éther chlorométhyllique, sans catalyseur, en milieu homogène, nous avons pu mettre au point une technique qui permet de suivre la réaction et d'étudier l'influence des différents

(*) Quelques-uns des résultats de ce travail ont déjà été exposés: voir G. VAVON et J. BOLLE, *C. R.*, 203, 1826.

substituants sur la facilité d'introduction du groupe CH_2Cl dans les noyaux aromatiques.

Principe du dosage. — Les mesures ont été faites dans différents solvants ainsi qu'on le verra par la suite, mais elles l'ont été le plus souvent dans l'acide acétique à concentration demi-normale pour chacun des réactifs ; nous donnons le dosage pour ce cas :

On introduit 10 cm^3 de solution normale de chacun des réactifs dans une ampoule que l'on ferme et porte au thermostat. Au bout d'un temps convenable on casse l'ampoule dans de l'eau en présence de benzène ou d'éther de pétrole qui emporte le dérivé chloré et le soustrait à une hydrolyse possible. On décante et lave le benzène à l'eau. La solution aqueuse contient tout l'acide chlorhydrique qui provient de l'hydrolyse de l'éther chlorométhylque présent dans l'ampoule, hydrolyse qui est pratiquement instantanée. Il suffit de titrer l'halogénure au nitrate d'argent en présence de sulfocyanure.

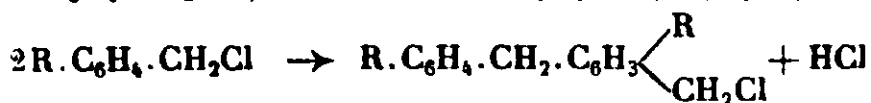
Evolution de la solution acétique d'éther chlorométhylque. — Nous avons constaté que les résultats obtenus sur les substances à grande vitesse de réaction, comme les méthylanisoles, n'étaient pas reproductibles avec une solution fraîche d'éther chlorométhylque, tandis qu'ils l'étaient parfaitement avec une solution datant de quelques jours. Nous n'avons pas étudié cette évolution ; elle est peut-être due à un équilibre qui s'établit peu à peu et où il apparaît du méthylal, de l'acétate de méthyle, du formol, de l'acide chlorhydrique. On peut en tout cas vieillir et rendre stable la solution en la chauffant (nous la maintenons pendant une dizaine d'heures à 65°).

A côté de ce vieillissement qui ne fait pas varier de façon appréciable le titre en halogène de la solution (déterminé comme ci-dessus) il se produit, à température plus élevée, une destruction de l'éther chloré avec diminution du titre en chlore qui à 100° atteint 10 0/0 en 15 heures.

Pour l'éther bromométhylque on a déjà 20 0/0 au bout de 15 heures à 65° .

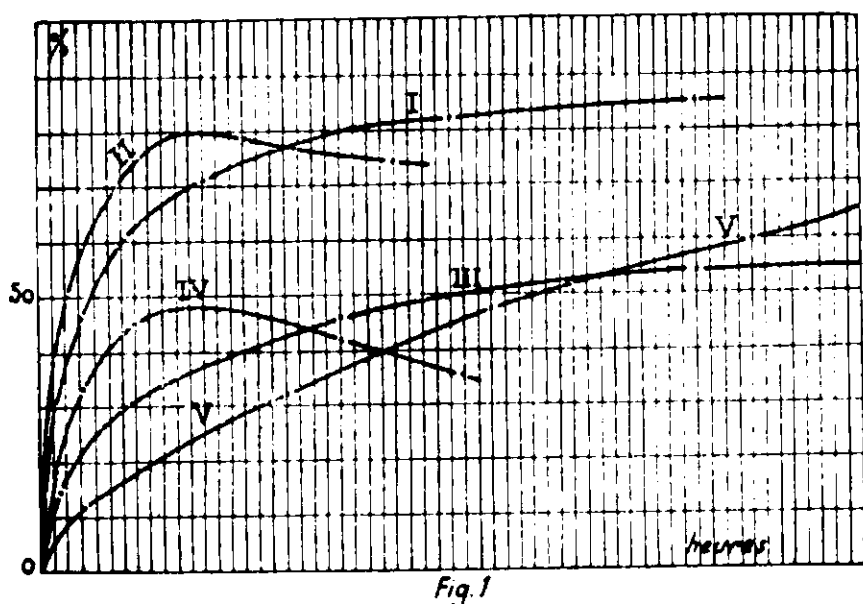
Dans les conditions où peut apparaître une telle cause d'erreur nous avons employé des ampoules témoins ; pour les substances à réaction très lente cette correction devient importante et on ne peut évidemment retenir les résultats obtenus qu'à titre d'indication.

Forme des courbes. — (Pourcentage de chlore disparu en fonction du temps). Les courbes obtenues présentent souvent un maximum au delà duquel la réaction semble rétrograder. Cela s'explique par des condensations du produit préalablement formé sur le corps de départ ou sur lui-même avec libération d'acide chlorhydrique lequel, au tirage, équivaut à de l'oxyde chloré. Ces réactions sont du type :



cette dernière réaction peut d'ailleurs se poursuivre et conduire à des substances très condensées ainsi qu'on le constate dans le cas des phénols.

La figure ci-dessous montre quelques formes de courbes obtenues :



I. Mésitylène : 65°. II. Tétraméthyl-1.2.3.5-benzène : 65°. III. Méthoxymésitylène : 65°. IV. Oxyde de Phényle et d'Isopropyle : 35°. V. *p*-Bromoanisole : 100°.

Résultats des mesures. — La vitesse étant très variable d'une substance à l'autre, on a dû employer plusieurs températures : 15°, 35°, 65°, 100°. Mais les résultats ont été ramenés tous à 65° par extrapolation à l'aide des rapports de vitesse moyens suivants :

de 15° à 65° — 43	Anisole.
35° à 65° — 8°	Anisole (9). — Mesitylène (7).
65° à 100° — 11	<i>m</i> -xylène (12,5). — Pseudocumène (10,5). — naphthalène (10).

Dans les tableaux donnés ci-dessous figurent successivement le nom de la substance, la température, le temps en heures nécessaire pour que la réaction atteigne 30 0/0, puis le temps correspondant calculé pour la température de 65°.

Nous avons choisi ce taux de 30 0/0 afin de rester assez loin du maximum, c'est-à-dire afin d'être dans la zone où les condensations ultérieures n'ont pas encore une trop forte influence sur le titrage.

Le premier tableau qui contient les carbures benzéniques, naphthaléniques, l'anisole et ses dérivés alcoylés montre l'influence des alcoyles sur la mobilité de la molécule.

Le second se rapporte à des substituants variés (OCH_3 , OC_3H_7 , SCH_3 , Cl , Br , I , NO_2 , CO_2H , COCH_3 , CH_2Cl , etc...) ces substituants étant introduits soit dans le benzène lui-même, soit dans le mésitylène ou l'anisole pour ceux qui ralentissent trop la réaction.

TABLEAU I.

(1) Benzène.....	100*	55	600	(12) Naphtalène.....	65*	90	90
(2) Toluène.....	100	19	200	(13) α -Méthylnaphtalène....	65	10	10
(3) Ethylbenzène.....	100	32	350	(14) Tétraline.....	100	7,1	80
(4) Isopropylbenzène.....	100	25	300	(15) Anisole.....	65	0,45	0,45
(5) <i>o</i> -xylène.....	100	9	100	(16) Méthyl-3-anisole.....	15	1,0	0,02
(6) <i>m</i> -xylène.....	65	25	25	(17) Méthyl-4-anisole.....	65	0,50	0,50
(7) <i>p</i> -xylène.....	100	27	300	(18) Diméthyl-3.5-anisole...	15	0,25	<0,005
(8) Triméthyl-1.3.5-benzène.	65	1,0	1,0	(19) Diméthyl-2.4-anisole..	65	7	7
(9) Triméthyl-1.2.4-benzène.	65	13	13	(20) Triméthyl-2.4.6-anisole.	65	6	6
(10) tétraméthyl-1.2.3.4-ben-	65	0,7	0,7	(21) Méthyl-3-isopropyl-6 ani-	15	0,25	0,005
(11) Diphényle.....	100	25	300	sole.....			

TABLEAU II.

Benzène.....	100*	55	600	Bromomésitylène.....	100*	13	150
Nitrobenzène.....	100	∞	∞	Iodomésitylène.....	65	70	70
Oxyde de phényle et d'iso-				Nitromésitylène.....	100	> 1000	∞
propyle.....	35	2,0	0,25	Méthoxymésitylène.....	65	6	6
Oxyde de phényle.....	65	6	6	Chlorométhylmésitylène.	65	45	45
Thioanisole.....	65	12	12	Anisole.....	65	0,45	0,45
Acétate de benzyle.....	65	55	55	<i>p</i> -Bromoanisole.....	65	180	180
Acétophénone.....	100	4	45	Acide anisique.....	100	∞	∞
Mésitylène.....	65	1,0	1,0	Anisate d'éthyle.....	100	22	250
Chloromésitylène.....	100	33	33	Acétate d'anisyle.....	35	0,00	,

Sur le premier tableau on voit qu'un méthyle ou plus généralement un alcoyle, facilite la réaction (cf. 1 et 2, 3, 4, 12 et 13, 15 et 16). Dans le noyau benzénique un méthyle oriente la substitution en ortho et surtout en para (voir partie expérimentale). Lorsque 2 ou 3 CH_3 sont en méta ils ajoutent leurs effets et la réaction devient beaucoup plus rapide. La vitesse de 1 pour le benzène devient 24 pour le *m*-xylène contre 2 et 6 pour les *p*- et *o*-xyliènes, 600 pour le triméthyl-1.3.5-benzène contre 45 pour son isomère 1.2.4. De même de 1300 pour l'anisole elle devient supérieure à 100.000 pour le diméthyl-3.5-anisole et seulement 90 pour le diméthyl-2.4-anisole.

Sur le second tableau, on voit que les groupes OCH_3 , OC_3H_7 facilitent beaucoup la réaction et à un degré bien moindre les groupes SCH_3 , CH_3CO , CH_3CO_2 ; au contraire Cl , Br , I l'entravent beaucoup et NO_2 la rend impossible dans les conditions des expériences.

Cette influence retardatrice des halogènes est à rapprocher de celle qui a déjà été observée dans d'autres cas, en particulier dans la chloruration et la nitration. Mais ici les différences sont beaucoup plus grandes : tandis que la vitesse dans la nitration est 1,2 et 2 fois plus petite pour le chloro et le bromobenzène que pour le benzène (*), elle est divisée ici par 350, 250, 70 quand on introduit Cl , Br , I dans le mésitylène et par 400 quand on passe de l'anisole à son dérivé *p*-bromé.

Signalons d'autre part que l'introduction de CH_3 en 2 dans le méthyl-4-anisole et celle de OCH_3 dans le mésitylène diminuent la vitesse qui devient respectivement 14 et 6 fois plus petite. Ce fait est inattendu, CH_3 et OCH_3 ayant toujours montré par ailleurs une influence accélératrice.

Peut-être peut-on interpréter ceci en se basant sur la grande mobilité des hydrogènes de CH_3 quand celui-ci est en ortho de

(*) WIBAUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1915, 34, 241.

OCH_3 : H de CH_3 échangerait une valence partielle avec l'oxygène, il y aurait « chélation » et modification consécutive dans l'action des 2 groupes sur le noyau.

Rappelons que pour expliquer l'activité anormale des aldéhydes aromatiques ayant en ortho un groupe OH ou OCH_3 , une telle « chélation » a été envisagée entre O phénolique et H aldéhydique (5).

Condensation avec l'éther bromométhylque. — Le tableau ci-dessous donne le corps étudié, la température, le temps en heures pour atteindre 30 0/0 de la réaction avec l'éther chloré, puis avec l'éther bromé et le rapport de vitesse.

Anisole.....	35°	4	0,5	8
Mésitylène.....	35	7	0,7	10
Naphtalène.....	65	90	8	11
α -méthylnaphtalène.....	65	10	0,8	12

L'éther bromométhylque agit donc environ 10 fois plus vite que l'éther chloré. Mais le plus souvent le produit obtenu est plus réactif, plus instable que le dérivé chloré et de ce fait les réactions secondaires se trouvent, elles aussi, accélérées. Toutefois dans certains cas on a un rendement supérieur avec l'éther bromé. C'est ainsi que pour le naphtalène les rendements obtenus ordinairement ont été de 40 à 50 0/0 en dérivé chlorométhylé, de 50 à 60 0/0 en dérivé bromométhylé.

Pour le mésitylène de 70 à 80 0/0 en dérivé chlorométhylé, 80 à 85 0/0 en dérivé bromométhylé.

L'éther bromométhylque nous a permis de bromométhyliser l'anisate d'éthyle avec un rendement de 50 0/0 alors que la courbe de chlorométhylation ne nous donne que 40 0/0 de maximum atteint après 20 heures à 100°.

Emploi de différents solvants. — La condensation de l'éther chlorométhylque avec le mésitylène et l'anisole a été étudiée dans différents solvants.

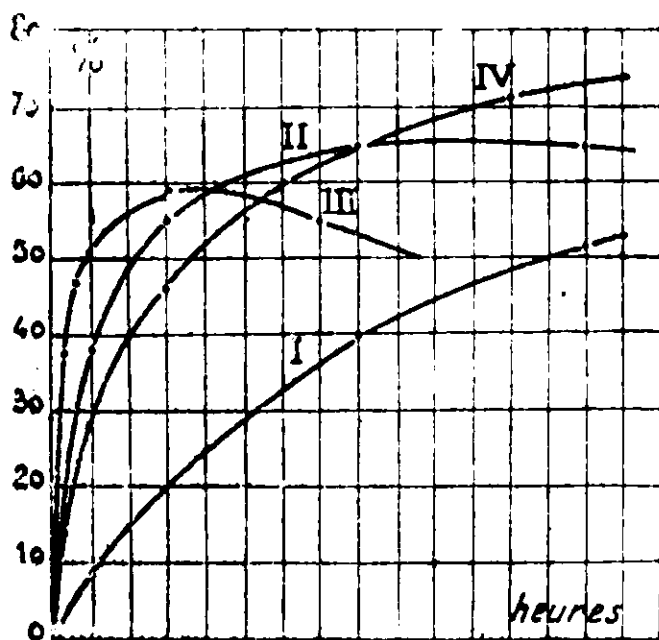


Fig. 2

Mésitylène.

Dans le nitrobenzène, le tétrachloréthane, le dichloréthylène, la réaction ne se fait pas de façon mesurable.

Les courbes ci-contre ont été obtenues à 35° (I) avec l'acide acétique seul (II), avec l'acide acétique contenant 30 0/0 d'acide formique (III) avec l'acide dichloracétique. La courbe (IV) est la reproduction de (I) à une échelle de temps 11 fois plus petite.

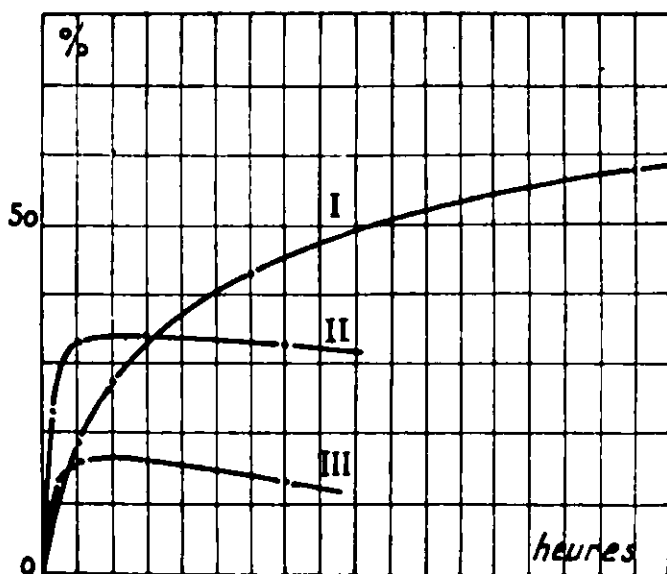


Fig. 3

Anisole.

On voit que si les vitesses sont plus grandes avec le mélange acétoformique et surtout avec l'acide dichloracétique, c'est-à-dire quand augmente la force de l'acide, le maximum et par suite le rendement sont un peu plus faibles avec le mésitylène et beaucoup plus avec l'anisole. On ne peut guère retenir que l'emploi du mélange acétoformique pour les carbures à réaction paresseuse.

Préparations-hydrogénations. — Les préparations ont été effectuées suivant la technique donnée à propos du dosage, avec des concentrations plus fortes (N à 2N). Le produit est extrait soit au benzène, soit à l'éther de pétrole et distillé sous vide quand sa stabilité le permet, sinon on hydrogène le produit brut.

L'hydrogénation RCH_2Cl en RCH_3 a été réalisée facilement dans tous les cas étudiés.

Les vitesses sont variables avec les solvants : l'alcool donne en général de bons résultats ; on a aussi utilisé les milieux hétérogènes : eau et éther, eau et essence de pétrole 70°-100° (préalablement hydrogénée au platine). Voici quelques exemples des vitesses obtenues avec (1) le chlorure de triméthyl-2.4.6-benzyle (2), le chlorure de tétraméthyl-2.3.4.6-benzyle (3) et (4), l' α chlorométhyl-naphtalène (5), le dérivé bromométhylé de l'anisate d'éthyle. Les 2 nombres qui suivent le poids du platine représentent le premier le temps en minutes pour fixer les 500 cm³ du début, le second, le temps de l'hydrogénation totale (H_2) :

(1) 0 mol. 1	50 cm ³ d'alcool	Pt : 1 g.	6	50
(2) 0,15	60 — —	— 4 —	10	120
(3) 0,05	100 — —	— 2 —	20	120
(4) 0,05	100 — essence et eau	— 2 —	50	480
(5) 0,10	200 — alcool	— 4 —	6	30

Après fixation d'une molécule d'hydrogène, la vitesse ralentit beaucoup ; un titrage de l'acide libéré, fait à ce moment, montre que presque tout l'halogène est transformé en hydracide.

Le rendement en dérivé méthylé est souvent de 90 à 95 0/0. Cependant avec les dérivés chlorométhylés obtenus à partir des éthers méthyliques, des crésols et des xylénols dans lesquels l'halogène est très mobile, le rendement diminue parfois par suite de condensations du dérivé chloré sur lui même.

A titre d'exemple, voici les rendements successifs obtenus dans la méthylation complète du mésitylène et de l'anisole.

Mésityène : dérivé chloré (rendement 80 0/0), tétraméthylbenzène (rendement 85 0/0), dérivé chloré (rendement 60 0/0), pentaméthylbenzène (rendement 80 0/0), dérivé chloré (rendement 90 0/0), hexaméthylbenzène (rendement 75 0/0).

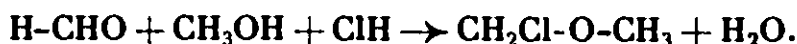
Anisole : dérivé *p*-chlorométhylé (rendement 60 0/0), *p*-méthylanisole (rendement 75 0/0), dérivé chloré (rendement 72 0/0), diméthyl-2.4-anisole (rendement 80 0/0), dérivé chloré (rendement 65 0/0), triméthylanisole (mélange de 2.4.5 et 2.4.6) (rendement 74 0/0), dérivé chloré (rendement 81 0/0), tétraméthyl-2.4.5.6-anisole (rendement 80 0/0), dérivé chloré (rendement 50 0/0), pentaméthylanisole (rendement 80 0/0).

L'ensemble de ces 2 réactions, condensation avec l'éther chlorométhylé et hydrogénation au noir de platine constitue donc une méthode commode pour méthyler les noyaux aromatiques. Dans le cas des carbures elle complète celle de Friedel et Crafts puisqu'ici la condensation se fait en ortho et surtout en para, tandis qu'elle se fait en général en méta avec le chlorure d'aluminium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les préparations d'éthers méthyliques halogénés ont été effectués par le procédé de Reychler (6) que nous avons légèrement modifié.

Ether chlorométhylé :



Dans un ballon de 1 l. 500 on place 300 g. de trioxyméthylène et 320 g. d'alcool méthylique à 98°. Dans la bouillie refroidie à l'eau courante, on fait arriver un rapide courant de gaz chlorhydrique sec. Le mélange se sépare peu à peu en deux couches et le trioxyméthylène disparaît lentement. Il est nécessaire d'éviter tout échauffement important qui occasionnerait la formation de méthylal. Le trioxyméthylène a disparu quand on a lixé de 380 g. à 400 g. de gaz chlorhydrique. La couche supérieure est décantée, séchée sur

chlorure de calcium et rectifiée plusieurs fois de manière à éliminer le gaz ClH . On obtient ainsi un produit distillant entre 57° et 59° avec un rendement qui a pu être porté à 80 0/0.

L'éther obtenu n'est pas pur, il contient de l'alcool méthylique, du méthylal, de l'acétone, son titre en chlore est de 80 0/0 par lavage à l'acide chlorhydrique concentré et distillation on a pu obtenir un éther titrant 95 0/0 du titre théorique en chlore.

Ether bromométhyllique. — La préparation est conduite de façon analogue, la couche éthérée se ferme à la partie inférieure.

Le produit est distillé entre 87° et 88° , rendement 75 0/0. Dosage du brome : 98 0/0 du titre théorique.

Préparations de dérivés chlorométhylés.

Toluène : On a obtenu un mélange d'ortho et de parachlorométhyltoluène, Eb_{760} : $197\text{--}203^\circ$; rendement 25 0/0 (*).

o-Xylène : On obtient le chlorure de diméthyl-3.4-benzyle, Eb_{16} : $109\text{--}110^\circ$ (litt. Eb_{24} : $116\text{--}117^\circ$); rendement 35 0/0 : l'alcool obtenu par saponification fond à 63° (litt. F. $62^\circ, 5\text{--}63^\circ, 5$).

m-Xylène : Chlorure de diméthyl-2.4-benzyle, Eb_{20} : 109° ; rendement 50 0/0. La phényluréthane de l'alcool fond à 76° (litt. F. 78°).

Pseudocumène : On obtient le chlorure de triméthyl-2.4.5-benzyle, Eb_{15} : 130° ; rendement 60 0/0. L'alcool correspondant est oxydé en acide (**) F. $149\text{--}150^\circ$ (litt. F. 150°). Des queues de préparations on a isolé le dérivé dichlorométhylé F. 85° non identifié et le dipseudocumylméthane, F. 98° (litt. F. 100°).

Mésitylène : Chlorure de triméthyl-2.4.6-benzyle, Eb_{19} : $121\text{--}123^\circ$ (litt. Eb_{15} : 119°), F. 37° (litt. 37°); rendement 80 0/0.

Par saponification on obtient l'alcool F. 89° (litt. $88^\circ, 89^\circ$) oxydé en acide F. 149° (litt. $151\text{--}152^\circ$).

Des queues de distillation on a extrait le corps dichlorométhylé, Eb_{20} : 180° , F. $103\text{--}104^\circ$ (litt. F. 105°).

L'hydrogénation du dérivé chlorométhylé donne le tétraméthyl-1.4.6-benzène, Eb_{760} : $195\text{--}197^\circ$ (litt. $195\text{--}197^\circ$); rendement 85 0/0.

Par chlorométhylations et hydrogénations successives on a obtenu le chlorure de tétraméthyl-2.3.4.6-benzyle, Eb_{14} : $141\text{--}145^\circ$; rendement 60 0/0. Pentaméthylbenzène F. 51° (litt. $51^\circ\text{--}53^\circ$); rendement 80 0/0. Chlorure de pentaméthyl-benzyle, Eb_{11} : 163° ; rendement 90 0/0. Hexaméthylbenzène, F. 166° (litt. $164^\circ, 5\text{--}166^\circ$); rendement 75 0/0.

Naphtalène : α -chlorométhylnaphtalène; rendement 50 0/0; Eb_6 : $126\text{--}129^\circ$ (litt. Eb_5 : 125° ; Eb_{15} : $148\text{--}153^\circ$), F. $28\text{--}29^\circ$ (litt. F. 32°); picrate, jaune citron F. 100° (litt. $101\text{--}102^\circ$); l'hydrogénation donne l' α -méthylnaphtalène, Eb_{17} : $115\text{--}118^\circ$; picrate, jaune orangé, F. 141° (litt. 141°).

(*) Il n'est pas tenu compte du produit récupéré à la distillation, auquel cas on aurait de très bons rendements pour les carbures : de l'ordre de 90 0/0 : toluène, naphtalène.

(**) Les acides utilisés pour les identifications ont été obtenus par oxydation des alcools en milieu acétique par l'acide chromique.

Une ehlchlorométhylation donne ensuite le 1-méthyl-4-chlorométhyl-naphtalène, F. 57° (litt. 62°); picrate, F. 73° (litt. 73-74°).

Tétraline : On obtient le dérivé β -chlorométhylé mélangé avec 8 à 90/0 de dérivé α d'après la courbe de saponification; rendement 50 0/0. Mélange Eb₈: 135-138° (litt. Eb₁₃: 137-140). Mélange acide correspondant: F. 138-140° (litt. acide α , F. 128°, acide β F. 143-144°).

Anisole (*) : Dérivé para chlorométhylé, Eb₆: 107° (litt. Eb₁₅: 113-114°); rendement 60 0/0. Saponifié et oxydé donne l'acide anisique, F. 180° (litt. 184°). Hydrogéné en *p*-méthylanisole, Eb.: 174-175° (litt. 174°, 5); rendement 75 0/0.

Par chlorométhylations et hydrogénations successives on a obtenu le chlorométhyl-2-méthyl-4-anisole, Eb₆: 115° (litt. Eb₁₆: 124°); rendement 72 0/0; le diméthyl-2.4-anisole, Eb.: 191-162° (litt. 192°); rendement 80 0/0; mélange diméthyl-2.4 chlorométhyl-6-anisole et diméthyl-2.4-chlorométhyl-5-anisole, Eb₆: 110-120°; rendement 65 0/0; triméthylanisoles, Eb.: 200-203°; rendement 75 0/0. Dérivés chlorométhylés, Eb₆: 130-140°; rendement 80 0/0; tétraméthylanisole, Eb.: vers 220-230°; rendement 80 0/0. Dérivé chlorométhylé, Eb₆: 140°; rendement 50 0/0. Pentaméthylanisole, F. 62-63° (litt. 63-64°); rendement 80 0/0.

Para-bromoanisole : On obtient le chlorométhyl-2-bromo-4-anisole, Eb₁₈: 158-160° (litt. Eb₁₅: 153°); rendement 40 0/0; hydrogéné en méthyl-2-bromo-4-anisole.

Une ehlchlorométhylation donne le chlorométhyl-2-méthyl-6-bromo-4-anisole, Eb₉: 150-155°; rendement 20 0/0; hydrogéné en diméthyl-2.6-bromo-4-anisole.

Préparation de dérivés bromométhylés.

Mésitylène : triméthyl-2.4.6-bromure de benzyle, Eb₁₅: 168-170°, F. 51°; rendement 85 0/0.

Naphtalène : α -bromométhylnaphtalène, Eb₆: 155-160°, F. 45° (litt. F. 52°); rendement 60 0/0; hydrogéné en α -méthylnaphtalène.

Anisate d'éthyle : La préparation effectuée en milieu acétoformique donne le bromométhyl-2-carbéthoxy-4-anisole, F. 87°; rendement 95 0/0; hydrogéné en méthyl-2-carbéthoxy-4-anisole, F. 47°; l'acide obtenu par saponification fond à 191-192° (litt. 192-192°).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SOMMELET, C. R., 1913, 157, 1443.
- (2) BLANC, Bull. Soc. Chlm. 1923, 33, 313.
- (3) G. DARZENS et A. LÉVY, 1936, 202, 73; C. R., 1936, 203, 609.
- (4) R. QUELET, Bull. Soc., Chlm. 1933, 53, 511-851; C. R., 1933, 196, 1411; C. R., 1934, 198, 102; Bull. Soc. Chlm., 1934, 1, 589, 904; Bull. Soc. Chim., 1936, 3, 2200; Bull. Soc. Chim., 1937, 4, 620; C. R., 1937, 205, 238.
- (5) G. VAVON et P. MONTHÉARD, C. R., 1938, 207, 926.
- (6) REYCHLER, Bull. Soc. Chim., 1907 (4), 1, 1195.

(*) La préparation des dérivés de l'anisole et les mesures correspondantes sont extraites du Diplôme d'Etudes supérieures fait dans le laboratoire de l'un de nous par M^{lle} Jacqueline DAMAI.

N° 111. — Solubilité dans l'eau du perchlorate de cadmium et de ses hydrates; par H. HERING et A. LERAY.

(10.3.1939.)

Nous avons étudié la solubilité dans l'eau du perchlorate de cadmium et de ses hydrates dans un intervalle de température qui dépasse 300°. Nous avons ainsi exploré la presque totalité du système binaire $H_2O-(ClO_4)_2Cd$, puisque les mélanges étudiés renferment de 0 à 95,3 0/0 de perchlorate.

Le perchlorate de cadmium peut exister, en présence de ses solutions, à l'état d'hexahydrate, de dihydrate et de sel anhydre.

L'existence de l'hexahydrate avait déjà été établie par Salvadori. Nous avons constaté que ce sel fond sans décomposition à 129°,4; son domaine d'existence en présence de solution est remarquablement grand, puisqu'il s'étend jusqu'à -66°,5, température d'eutexie avec la glace.

Le dihydrate est nouveau. Il présente deux variétés α et β qui se transforment l'une dans l'autre à 66°,0. La variété β stable à température élevée subit une fusion congruente à 157°,9; son domaine d'existence est donc de 91°,9. Au contraire, la variété α stable à basse température n'est en équilibre avec des solutions que dans un intervalle de 7°,5, compris entre la température de transformation (66°,0) et la température d'eutexie hexahydrate-dihydrate- α (58°,5).

Le sel anhydre est également nouveau. Nous avons suivi sa courbe de solubilité depuis l'eutectique dihydrate- β -anhydre (144°,4) jusqu'à 247°, température que nous n'avons pas dépassé en raison de la perte d'acide perchlorique difficile à éviter, et de la décomposition du sel avec formation de chlorure, sensible à ces températures. La nature de la phase solide a été établie en appliquant la méthode des restes.

Enfin, le tétrahydrate, dont Salvadori avait affirmé l'existence sur la base d'arguments peu convaincants, n'a pas été retrouvé.

Nous nous sommes proposés d'étudier la solubilité dans l'eau du perchlorate de cadmium dans un intervalle aussi grand que possible.

A notre connaissance deux auteurs seulement s'étaient occupés précédemment du perchlorate de cadmium.

Sérullas (*Ann. Chim. Phys.*, 1831, 46, 305) signale l'avoir obtenu à l'état cristallin, mais il n'indique pas la composition des cristaux.

Salvadori (*Gazz. Chim. Italiana*, 1912, 42, 458) reconnaît que le sel cristallisé à la température ordinaire renferme six molécules d'eau.

D'après cet auteur il existe en outre un tétrahydrate, mais les arguments qu'il apporte paraissent bien arbitraires et l'on doit se demander s'il ne s'est pas basé uniquement sur l'analyse d'un produit fondu obtenu à l'étuve. Une seule mesure de solubilité a été faite par Salvadori à 14°; elle s'accorde approximativement avec les nôtres.

Préparation du sel.

Le perchlorate de cadmium s'obtient facilement en neutralisant la solution commerciale d'acide perchlorique par du carbonate de

cadmium. On concentre par ébullition; par refroidissement il se produit un dépôt abondant de cristaux que l'on essore.

La purification du sel a été poursuivie, essentiellement par recristallisation (1), jusqu'à pureté aux réactifs chimiques et à constance de solubilité.

Le produit obtenu, légèrement humide, renfermerait $6,2 \text{ H}_2\text{O}$; on retrouve ainsi l'hexahydrate signalé par Salvadori (*loc. cit.*). Le sel est déliquescent dans les conditions hygrométriques ordinaires du laboratoire; sa solution aqueuse est acide au méthylorange.

Déshydratation du sel.

La déshydratation du perchlorate de cadmium à l'étuve est toujours accompagnée de pertes d'acide perchlorique et de formation d'hydroxyde et d'oxyde de cadmium, quelle que soit la température à laquelle on opère. Pour obtenir un sel peu hydraté, nous avons chauffé le produit vers 180° et nous avons neutralisé l'hydroxyde et l'oxyde par addition d'un excès d'acide perchlorique (approximativement $\text{ClO}_4\text{H}, 2\text{H}_2\text{O}$). L'excès était évaporé ensuite jusqu'à ce que la solution aqueuse d'un échantillon ait un p_{H} voisin de 4, qui est celui de la solution d'hexahydrate. Nous n'avons jamais dépassé notablement de cette manière 95 0/0 de perchlorate, ce qui correspond à $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}, 0,9 \text{ H}_2\text{O}$.

La déshydratation peut se faire également au-dessus de P_2O_5 dans le vide; elle n'entraîne pas de décomposition du sel, mais elle est beaucoup trop lente pour être utilisée pratiquement.

Stabilité du perchlorate de cadmium.

Le sel a pu être chauffé à des températures de l'ordre de 300° sans qu'il se soit jamais produit de déflagration ou de réaction violente. Par contre nous avons constaté, à des températures supérieures à 150° ou 200° , une lente décomposition en chlorure avec libération d'oxygène, rendue visible en solution non agitée par la formation de petites bulles gazeuses. Les solubilités aux hautes températures ont pu être légèrement affectées par ce phénomène.

En raison des propriétés explosives des mélanges de perchlorates et de matières organiques, nous avons fait quelques essais rapides pour voir dans quelle mesure de pareils mélanges, se produisant accidentellement, auraient pu être dangereux. Nous avons vu ainsi que l'hexahydrate additionné de glycérol (2) supporte un chauffage à 200° ; l'introduction, à ce moment, d'un fil de fer porté au rouge a provoqué une simple déflagration. Du papier filtre imbibé d'une

(1) La recristallisation n'a pas été suffisante à elle seule: du sulfate de calcium contenu dans les matières de départ a accompagné le perchlorate à travers les recristallisations; pour s'en débarrasser, il a fallu transformer le sulfate en perchlorate par addition d'une quantité juste suffisante de $(\text{ClO}_4)_2\text{Ba}$.

(2) Nous avons utilisé le glycérol comme liquide thermostatique jusque vers 125° .

solution saturée à froid fuse simplement lorsqu'on y met le feu ; il est insensible au choc.

Par contre du papier filtre plongé dans du sel ne contenant que 5 0/0 d'eau déflagre, sans allumage, à des températures peu supérieures à 200° ; il en est de même du perchlorate additionné d'une goutte de glycérine.

Dosage du cadmium.

Les compositions des solutions ou des cristaux ont toujours été déterminées par pesée en vase clos suivie d'un dosage électrolytique de cadmium, en milieu cyanuré, avec anode tournante. Ce dosage a présenté des difficultés ; le cadmium obtenu était fréquemment gris par suite d'un dépôt de carbone, mis en évidence par dissolution du métal obtenu dans l'acide nitrique. Cet inconvénient a été évité en ajoutant au bain de petites quantités de sulfate d'hydrazine et en opérant avec des intensités de 1,5 amp. au plus. Les résultats ont alors été exacts environ à $\pm 0,1$ 0/0 près.

Cd (de Cl_2Cd) mis en œuvre g. 0,3700			
Cl_2Cd transformé en $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$			
Poids de Cd déposé	sans $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4$ g.	0,3714	0,3707
	avec $\text{SO}_2\text{N}_2\text{H}_4$ g.	0,3690	0,3698

Résultats.

Nous avons exploré par mesure de solubilité tout le domaine de concentration qui nous a été accessible. Les résultats sont représentés par la figure 1.

I. *Courbe de glace.* — En partant de l'eau pure on suit la courbe de glace OE_1 . Les valeurs correspondantes ont été déterminées en étudiant le réchauffement de solutions de composition connue, dans lesquelles on avait provoqué la formation de glace. Les courbes de réchauffement présentent deux branches dont l'intersection indique la température de disparition de la glace. (Méthode de H. J. Muller, *Ann. Chim.*, 1937, II, 8).

La méthode n'a pas été utilisable pour les concentrations supérieures à 49,5 0/0, et la partie de la courbe comprise entre les concentrations 49,5 0/0 et l'eutectique E_1 (51,2 0/0 a été tracée par extrapolation.

II. *Eutectique E_1 .* — La température d'eutexie a été déterminée par refroidissement d'une solution de composition voisine de celle de l'eutectique E_1 ; on a observé un bon palier à $-66^\circ,5$.

La composition résulte de l'intersection de la courbe de solubilité M_1E_1 avec la parallèle à l'axe des concentrations à $-66^\circ,5$.

Remarque. — La température de l'eutectique E_1 est à notre connaissance inférieure à celle de tous les autres eutectiques, actuellement déterminés, formés d'un sel et de glace. Voici les températures d'eutexie glace-sel les plus basses que l'on signale :

Cl_2Fe , 6 H_2O — 55°	Cl_2Ca , 0 H_2O — 55°	ClO_4Ag , H_2O — 58,2°
Cl_2Zn , 4 H_2O — 62,0°	$(\text{ClO}_4)_2\text{Co}$, 9 H_2O — 62,2°	

Cependant l'eutectique nitrate de glucinium-glace, non encore déterminé, semble inférieur à -90° .

III. Branche $E_1M_1E_2$. — Cette branche est relative aux équilibres entre l'hexahydrate et des solutions. Elle résulte essentiellement de mesures de solubilités faites en agitant au thermostat (3) des mélanges d'eau et de sel en excès, et en analysant des prélèvements. On s'est assuré par des prélèvements espacés dans le temps, que la saturation était atteinte.

Les points de la courbe compris entre -50° et -5° ont été déterminés en observant visuellement la disparition des cristaux lors du réchauffement de solutions ayant une composition connue (4). Les températures ainsi déterminées sont légèrement supérieures à celles qui résultent de l'interpolation des mesures de solubilité.

L'existence de l'hexahydrate en présence de solutions a été vérifiée à $-56^{\circ},2$ par application de la méthode des restes (Schreinemakers) à une solution contenant une petite quantité de chlorure de cadmium.

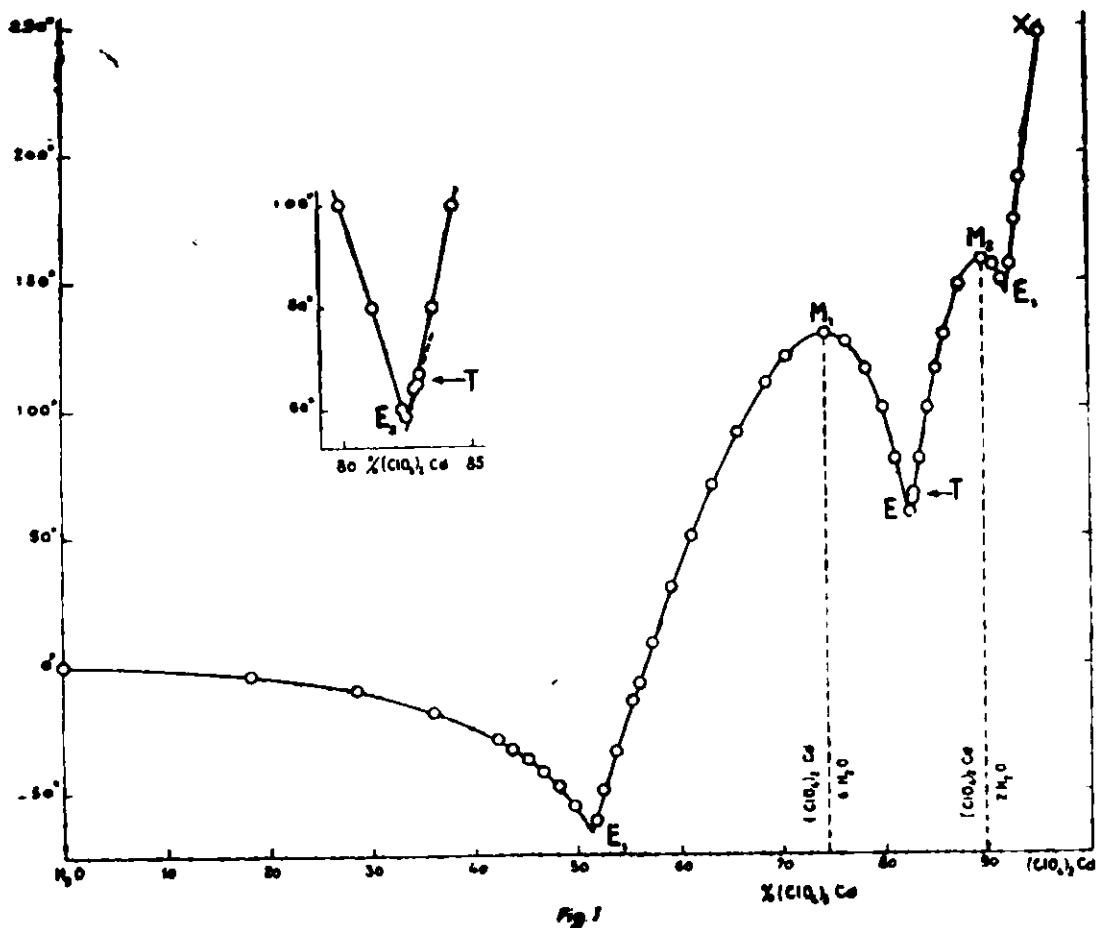


Fig. 1

(3) Les thermostats utilisés ont été : à $-61^{\circ},2$ et $-56^{\circ},2$ un cryostat à SO_2 liquide; entre 0° et 120° des bains liquides (eau, glycérine); au-dessus de 120° des jaquettes thermostatiques à aniline (entre 120° et 185°) ou à méthyl-naphtalène (entre 185° et 250°).

(4) Aux températures inférieures à -50° la méthode a été mise en défaut par de minuscules bulles d'air masquant la disparition des cristaux.

Remarque. — Le sel est venu flotter à la surface des solutions, correspondant aux points de la branche M_1E_2 compris entre la température de $+ 80^\circ$ et celle de l'eutectique E_2 . La densité de la solution saturée à 80° étant 2,321, celle de l'hexahydrate est donc inférieure à cette valeur.

Point de fusion M_1 . — La température de fusion de l'hexahydrate résulte de l'étude du refroidissement d'un mélange ayant exactement la composition $(ClO_4)_2Cd, 6H_2O$. On a obtenu un bon palier à $+ 129^\circ,4$.

IV. Eutectique E_2 . — Le refroidissement d'un mélange de concentration voisine de E_2 a donné un palier à $58^\circ,5$. Cette valeur s'accorde bien avec celle déterminée par l'intersection des courbes de solubilité M_1E_2 et TE_2 .

V. Branche E_2T . Point T . — La branche E_2T ne s'étend que sur un intervalle de température de $7^\circ,5$. Elle est déterminée par des mesures de solubilité à $58^\circ,7$, $64^\circ,1$ et $65^\circ,0$. Les valeurs les plus probables pour la solubilité marquent un léger écart par rapport au prolongement de la courbe M_2T .

La température correspondant à T est $66^\circ,0$. Elle résulte d'analyses thermiques faites au moyen de mélanges sel-solution. La température d'équilibre n'est pas modifiée par addition de Cl_2Cd (5) ou de ClO_4H (6). On en conclut que T est un point de transformation, et que l'hydratation du perchlorate est la même de part et d'autre du point T (7).

Cette conclusion est en accord avec le fait que les mélanges solides-solution soumis à l'analyse thermique ne subissent pas de durcissement durant la transformation, alors que l'on doit prévoir un effet sensible pour la fixation de $1/3 H_2O$, voire même de $1/4 H_2O$.

(5) La solubilité de Cl_2Cd dans ces mélanges est faible.

(6) Très soluble.

(7) L'hypothèse d'un point de transition ne se trouve définitivement exclue que si l'abaissement provoqué par addition d'un corps soluble n'a pu passer inaperçu.

Or une addition de 6 g. ClO_4H dans 100 g. de mélange contenant 85,5 0/0 de sel et 14,5 0/0 d'eau n'a provoqué aucune variation de la température T , dans les limites de précision des mesures ($\pm 0^\circ,1$), alors que l'eutectique E_2 a subi un abaissement (non mesuré) dépassant 16° .

Dans l'hypothèse où T serait un point de transition, on peut alors calculer approximativement l'abaissement produit par la précédente addition de ClO_4H , au moyen des formules de la cryoscopie, à condition de connaître la chaleur de transformation (ou de fusion non congruente) q de l'hydrate stable au-dessous de T . En supposant q inférieur à 100 cal. par g. (il ne se trouve dans les tables de Landolt aucun hydrate dont la chaleur de fusion dépasse $70,1$ cal./g.), et en admettant que ClO_4H ne syncristallise pas avec les solides, il vient : $\Delta t > 2^\circ,3$, valeur plus de dix fois supérieure à l'imprécision des mesures. On en conclut que T est bien un point de transformation.

(On a tenu compte) pour le calcul, de l'augmentation de concentration en ClO_4H due à la présence de dihydrate dans les mélanges à température peu supérieure à T ; on a supposé que la solubilité de cet hydrate ne variait pas sous l'influence de ClO_4H ; et on a négligé l'effet de la dissociation électrolytique de ClO_4H .

Composition des solutions saturées.

	Température en °	g. $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ dans 100 g. de solution	mol. $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ pour 100 mol. (eau + sel)	Densité	Phases solides
	- 4,4	18,0	1,26		Glacé
	- 10,1	28,4	2,24		
	- 18,9	35,9	3,14		
	- 29,7	42,1	4,03		
	- 33,9	43,5	4,27		
	- 37,8	45,0	4,52		
	- 42,5	46,5	4,79		
	- 48,1	48,0	5,07		
	- 55,5	49,5	5,37		
E_1	- 66,5	51,2	5,72		Glacé + H_2
	- 61,2	51,6	5,81		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ $6H_2O$
	- 49,5	52,3	5,97		
	- 37,3	53,25	6,18		
	- 31,3	53,6	6,26		
	- 14,8	55,2	6,66		
	- 7,2	55,85	6,82		
	+ 8,7	57,2	7,17	1,730	
	+ 20,0	58,25	7,47	1,750	
	+ 30,0	59,15	7,73	1,760	
	40,0	60,10	8,02	1,771	
	50,0	61,10	8,33	1,783	
	60,0	62,15	8,67	1,798	
	70,0	63,2	9,05	1,813	
	80,0	64,35	9,46	1,830	
	90,0	65,6	9,94	1,851	
	100,0	66,9	10,5	1,874	
	110,1	68,45	11,15	1,902	
	120,3	70,4	12,1	1,943	
M_1	129,4	74,23	14,3		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ $6H_2O$
	126,1	76,3	15,8	2,115	
	115,2	78,2	17,2	2,190	
	100,0	79,85	18,65	2,251	
	80,0	81,1	19,9	2,321	
	60,0	82,25	21,15	2,380	
E_2	58,5	82,35	21,3		$H_2 + H_2\alpha$
	58,7	82,4	21,3		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ $2H_2O\alpha$
	64,1	82,7	21,7		
	65,0	82,8	21,8		
T	66,0	82,85	21,85		$H_2\alpha + H_2\beta$
(m)	60,0	82,65	21,6		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$ $2H_2O\beta$
	67,0	82,9	21,9		
	80,0	83,4	22,5	2,407	
	100,0	84,25	23,6	2,419	
	115,2	85,0	24,7	2,435	
	126,1	85,6	25,6	2,447	
	128,7	85,8	25,9	2,451	
	148,7	87,35	28,55	2,496	
	153,3	87,7	29,2	2,519	
M_2	157,0	89,63	33,3		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$
	155,9	90,6	35,8		
	150,0	91,5	38,4	2,676	
E_3	144,4	92,0	40,0		$H_2\beta + A$
	153,9	92,3	41,0		$(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}$
	173,3	92,8	42,7		
	189,5	93,3	44,4		
	247,0	95,3	54,0		

Les symboles H_2 , $H_2\alpha$, $H_2\beta$, A désignent respectivement l'hexhydrate, les dihydrates α et β et le sel anhydre; (m) indique une solution métastable.

Nous nommerons α la forme stable au-dessous de $66^{\circ},0$ et β la forme stable au-dessus de cette température.

VI. *Branche TM_2E_3 .* — Le maximum M_2 de cette branche correspond à la composition $(ClO_4)_2Cd, 2H_2O$: nous en concluons que c'est le dihydrate sous sa forme β qui sature toutes les solutions de la branche TM_2E_3 et les solutions E_2T sont donc saturées de $(ClO_4)_2Cd, 2H_2O \alpha$.

La tension de vapeur d'acide perchlorique croît à mesure que croissent la concentration et la température ; elle nous a obligés à utiliser un appareil entièrement en verre pour les déterminations relatives à la courbe M_2E_3 .

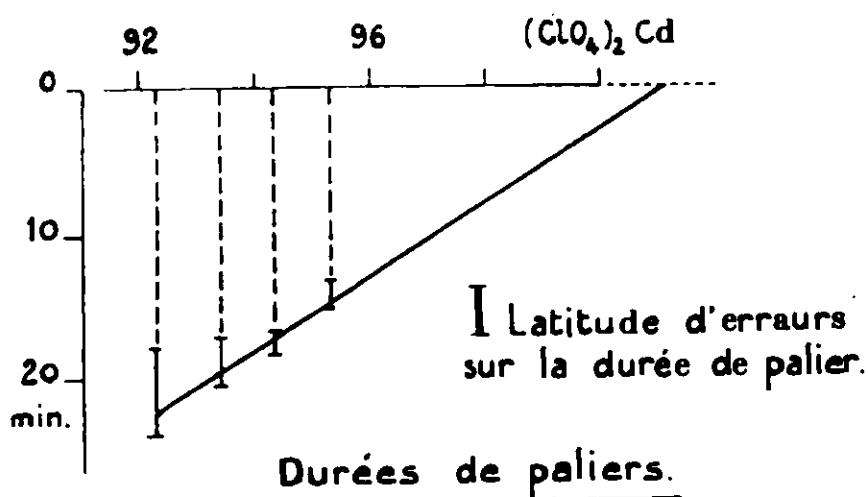
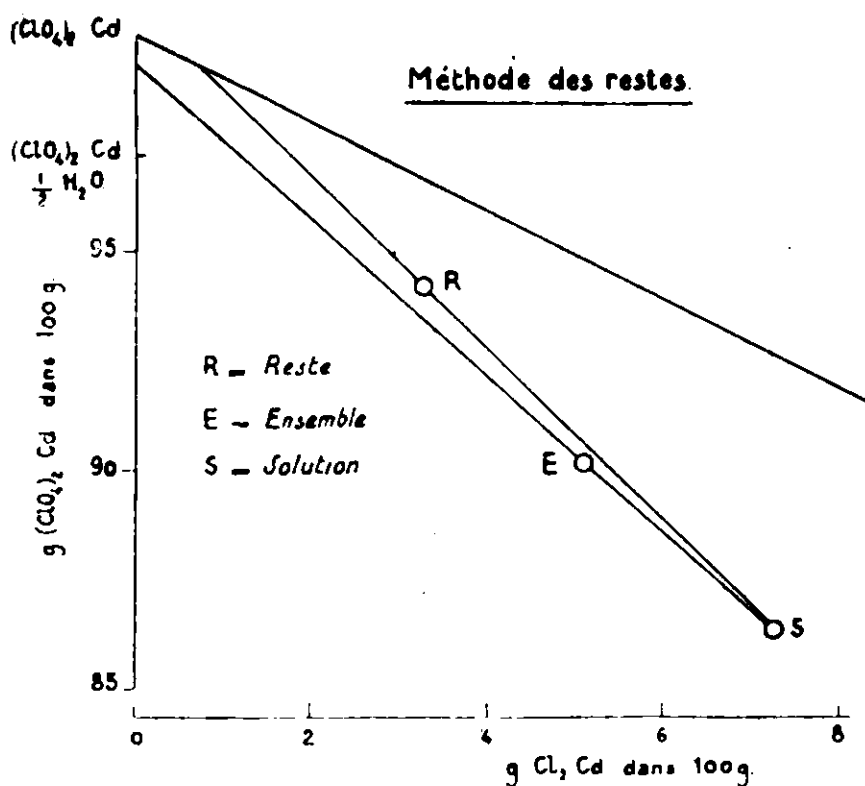


Fig. 2



Point de fusion M_2 . — La température de fusion du dihydrate a été obtenue par analyse thermique d'un mélange ayant exactement la composition $(\text{ClO}_4)_2\text{Cd}, 2\text{H}_2\text{O}$; on a observé au refroidissement un bon palier à $157^{\circ},9$.

VII. *Eutectique E_3 .* — Un mélange de composition voisine de celle de l'eutectique a donné au refroidissement un bon palier à $144^{\circ},4$. Cette température s'accorde bien avec celle résultant de l'intersection des courbes de solubilité.

VIII. *Branche E_3X .* — La branche E_3X a été suivie jusqu'à 247° . En raison de la tension de la vapeur en acide perchlorique croissante avec la température et la décomposition du perchlorate en chlorure, sensible à 247° (8), nous n'avons pu poursuivre vers des températures plus élevées. La phase solide saturant ces solutions est le sel anhydre. Son existence a été mise en évidence par la méthode des restes, appliquée à $145^{\circ},5$ à un ensemble contenant Cl_2Cd . Les droites solution-ensemble et solution-reste indiquent le sel anhydre avec une approximation de 0,1 mol. d'eau (v. *fig. 2*).

La méthode de durées de paliers de Tammann, dont nous avons essayé d'user auparavant dans le même but, nous avait donné des résultats en accord avec l'existence de l'anhydre, mais beaucoup moins précis que ceux fournis par la méthode des restes (v. *fig. 2*). Ce manque de précision s'explique par la formation de chlorure dont la présence estompe les paliers.

Remarque importante. — La tension de vapeur des solutions saturées étudiées ici reste toujours inférieure à la pression atmosphérique. Le système perchlorate de cadmium-eau est analogue, au moins au-dessous de 247° , au système $\text{HONa}-\text{H}_2\text{O}$, pour lequel les solutions saturées ne peuvent entrer en ébullition sous pression atmosphérique.

Correction des thermomètres.

Dans l'intervalle de température où nous disposons de thermomètres étalons (-25° à $+100^{\circ}$), les thermomètres utilisés, gradués en $1/10^{\circ}$, leur ont été comparés. Les températures correspondantes sont donc vraisemblablement connues à $\pm 0^{\circ},1$.

En dehors de cette intervalle, nous avons, faute de mieux, comparé les thermomètres à un couple thermoélectrique vérillé lui-même par un certain nombre de points de fusion et d'ébullition bien connus. Les températures inférieures à -25° et supérieures à $+100^{\circ}$ paraissent exactes à $\pm 0,3$ près.

(Laboratoire de M. E. CORNEC,
Faculté des Sciences de Strasbourg.)

(8) La difficulté d'obtenir des produits très peu hydratés est liée à ces phénomènes.

**N° 112. — Sur l'insulinate de nickel ;
par M. Roger NETTER.**

(10.3.1939.)

La cristallisation de l'insuline nécessite la présence de certains métaux. Habituellement, c'est au zinc que l'on a recours. Soit à partir d'insuline cristallisée obtenue en présence de zinc, soit directement à partir d'insuline amorphe, nous avons préparé, en quantités notables, de l'« insulinate de nickel ». Sur ce composé, il est facile de vérifier que, dans l'insuline cristallisée, le métal n'est pas solidement fixé à la partie protéique.

L'insuline cristallisée a été obtenue pour la première fois au laboratoire d'Abel (1), mais sa préparation n'est devenue relativement aisée qu'à la suite des travaux de Scott (2) démontrant que la cristallisation nécessite la présence de certains métaux : zinc, nickel, cobalt ou cadmium. Ces métaux se retrouvent en quantités approximativement proportionnelles à leurs poids atomiques dans les produits cristallisés correspondants (3) qui, jusqu'à plus ample informé, peuvent être considérés comme des « insulinales ». Ce terme d'insulinate sera peut-être à modifier si l'on précise la structure de ces sels et si l'on prouve que les métaux y sont engagés dans des complexes.

L'insulinate de zinc a été, jusqu'ici, le plus étudié et c'est habituellement de lui qu'il s'agit dans les mémoires traitant, sans plus de précision, de l'insuline cristallisée.

Il nous a semblé que les autres insulinales méritaient de ne pas être négligés.

On sait, en effet, que dès 1925, Bertrand et Machebœuf (4) ont signalé la présence du nickel et du cobalt dans le pancréas ; ils ont ensuite montré que les sels de nickel et de cobalt peuvent modifier l'action hypoglycémiant de l'insuline (5). Rappelons aussi que les sels de nickel et de cobalt ont été essayés chez le diabétique par Rathery et M^{lle} Levina (6). Comme les expériences de Bertrand et Machebœuf ont été effectuées avec de l'insuline amorphe et impure, il y aurait peut-être lieu de les reprendre en utilisant des produits mieux définis, c'est-à-dire des insulinales de nickel ou de cobalt.

D'autre part, il nous a semblé que la préparation, en quantités notables, d'insulinate de nickel ou de cobalt pouvait présenter un certain intérêt au point de vue chimique ; on peut espérer, en effet, que les réactions si nettement spécifiques du nickel et du cobalt pourront permettre de suivre avec facilité certaines propriétés de l'insuline.

Le présent travail relate nos premières recherches sur l'insulinate de nickel.

I. PRÉPARATION DE L'INSULINATE DE NICKEL.

Nous avons d'abord préparé l'insulinate de nickel à partir de l'insulinate de zinc. Nous nous sommes efforcés ensuite de l'obtenir directement à partir de l'insuline amorphe.

a) *Préparation à partir de l'insulinate de zinc.*

Comme matière première, nous avons utilisé soit une insuline cristallisée industrielle renfermant, d'après nos titrages, 20 unités internationales par mg., soit une insuline recristallisée ayant, nous semble-t-il, la même activité que le standard international, c'est-à-dire renfermant 22 unités internationales par mg.

La préparation comporte les trois temps suivants :

1° Élimination du zinc ;

2° Cristallisation ;

3° Purification et recristallisation ;

1° *Élimination du zinc.* — Aucune méthode ne nous a paru plus avantageuse que la précipitation picrique.

L'insuline cristallisée est mise en solution acide, par exemple dans 50 parties d'acide chlorhydrique 0,07 normal. Par addition d'un volume égal d'une solution saturée d'acide picrique, l'insuline précipite — sans doute à l'état de picrate d'insuline — et le zinc reste en solution. Le précipité picrique est séparé par filtration ou par centrifugation et lavé à l'eau.

Pour éliminer ensuite l'acide picrique de l'insuline, nous n'utilisons pas l'alcool chlorhydrique (7), dont l'action risque d'être irrégulière (8) et complexe. Nous préférons redissoudre le précipité picrique dans la plus petite quantité possible d'ammoniaque normale et reprécipiter l'insuline par addition de 20 volumes d'acétone. L'acide picrique reste dans les eaux-mères acétoniques. L'insuline précipitée est lavée à l'acétone jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement blanche.

On récupère ainsi un poids d'insuline amorphe, sans zinc, sensiblement égal à celui de l'insuline cristallisée de départ. Le rendement est quantitatif, que l'opération porte sur quelques mg. ou quelques g. de matière.

Si l'on met en solution hydro-acétonique l'insuline ainsi récupérée et que l'on ajuste le p_H vers 6,2, elle ne cristallise pas ; mais elle cristallise rapidement si on ajoute un sel de l'un des métaux mentionnés par Scott.

2° *Cristallisation de l'insulinate de nickel.* — D'après certains auteurs (Harrington et Scott, 1929), pour que l'insuline cristallise, il faut empêcher sa précipitation brusque au moment où l'on ajuste le p_H . Nous avons constaté que l'insuline précipitée peut fort bien cristalliser, et même que l'insuline amorphe peut se transformer en insuline cristallisée, sans qu'il soit nécessaire de la mettre au préalable en solution.

Ainsi, pour obtenir de l'insulinate de nickel, il suffit de mettre en contact l'insuline amorphe, préparée comme il a été indiqué, avec une solution de phosphate d'ammonium M/20, renfermant 1 p. 1000 de sulfate de nickel et ajustée au p_H de 6,2. L'addition de 8 0/0 d'acétone favorise la cristallisation.

On peut suivre au microscope la marche de la cristallisation.

Après 48 heures, l'insuline cristallisée est recueillie par centrifugation. Elle renferme encore des parties amorphes ainsi que des sels minéraux.

3° *Purification et recristallisation.* — L'insuline cristallisée impure est reprise par une solution de phosphate d'ammonium M/20 ajustée au p_H de 8,4. L'indissous est éliminé et la solution, par addition d'acide chlorhydrique est ramenée au p_H de 6,3.

Dans ces conditions, l'insuline cristallise instantanément.

On obtient un produit parfaitement cristallisé en recommençant encore une fois l'opération.

On peut ainsi recueillir un poids d'insulinate de nickel correspondant à 50 0/0 de l'insulinate de zinc mis en œuvre.

b) *Préparation à partir de l'insuline amorphe.*

L'insuline amorphe, suffisamment pure, mise en contact avec une solution tampon de phosphate de p_H convenable, cristallise en présence d'un sel de nickel, sans qu'il soit nécessaire de la faire passer tout d'abord à l'état de sel de zinc.

Si l'on craint que l'insuline amorphe contienne déjà de petites quantités de certains métaux (qui risqueraient de conduire à un mélange d'insulinales), il convient de les éliminer avant la cristallisation et, pour cela, de purifier l'insuline par précipitation picrique, en opérant comme ci-dessus.

II. PROPRIÉTÉS DE L'INSULINATE DE NICKEL.

Les cristaux obtenus par les techniques que nous avons données présentent le même aspect rhomboédrique que ceux de l'insulinate de zinc.

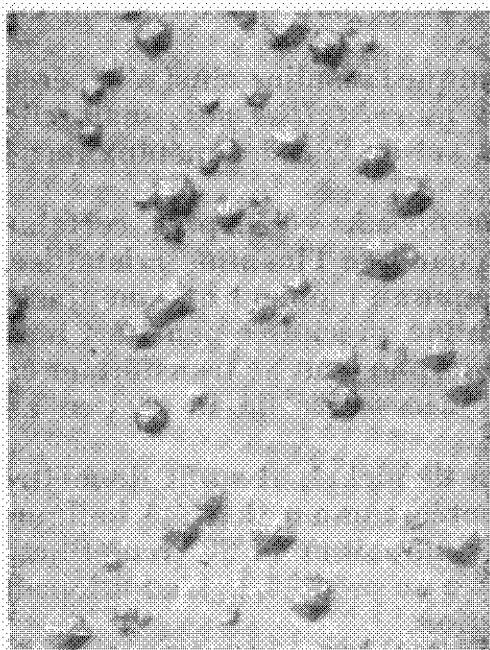


Fig. 1.

Insulinate de zinc

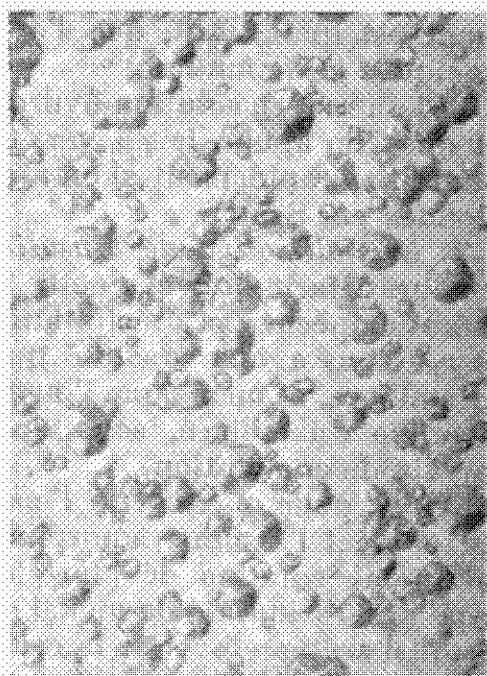


Fig. 2.

Insulinate de nickel

Pour nous assurer que nous avons bien le produit attendu, nous avons vérifié :

a) *Qu'il possède l'activité hypoglycémiant caractéristique de l'insuline.* — De nos essais physiologiques, effectués sur le lapin, nous nous bornons, pour le moment, à conclure que cette activité est certainement du même ordre que celle de l'insulinate de zinc, c'est-à-dire que l'unité internationale est sensiblement représentée par $1/20^e$ mg. de matière.

b) *Qu'il renferme du nickel.* — Le nickel peut être retrouvé dans les cendres, mais sa présence peut être immédiatement décelée en mettant l'insuline cristallisée en solution ammoniacale et en ajoutant de la diméthylglyoxime. On peut, d'ailleurs, noter qu'en quantité suffisamment importante, le produit présente une très légère teinte verte.

c) *Qu'il possède les caractères de solubilité et les réactions de précipitation de l'insuline.* — Les caractères généraux de solubilité sont analogues à ceux de l'insulinate de zinc : insolubilité dans l'eau distillée, solubilité en milieu suffisamment acide ou alcalin, etc., précipitation par les réactifs des alcaloïdes, etc. . .

Comme il est plus facile de détecter le nickel que le zinc, il est plus facile de suivre les propriétés amphotères de l'insuline sur l'insulinate de nickel que sur l'insulinate de zinc.

L'étude de la précipitation de l'insuline, soit par l'acide picrique, soit par l'acide chlorhydrique, est particulièrement démonstrative.

Etude de la précipitation par l'acide picrique. — Si l'on dissout l'insulinate de nickel dans l'acide chlorhydrique dilué (par exemple 0,07 normal) et qu'on ajoute une solution d'acide picrique, l'insuline précipite et on retrouve le nickel dans les eaux-mères picriques.

Il suffit, pour cela, de neutraliser ces eaux-mères et d'ajouter de la diméthylglyoxime. Il se produit un précipité rouge, soluble dans le chloroforme. Nous avons vérifié que la réaction est négative si l'on part d'insuline cristallisée obtenue en présence de zinc et que — tout au moins qualitativement — l'acide picrique est sans influence.

On peut aussi évaporer les eaux-mères picriques et calciner l'extrait sec. Les cendres sont colorées et présentent les réactions du nickel.

Le précipité picrique, après lavage à l'acide picrique dilué, ne contient plus de nickel. On peut en éliminer l'acide picrique par l'ammoniaque et l'acétone. L'insuline ainsi régénérée ne cristallise pas au p_H 6,2 en l'absence de métaux ; elle cristallise par addition d'un sel d'un métal tel que le zinc ou le nickel.

En résumé, nous avons vérifié que la précipitation picrique permet de séparer les métaux de l'insuline. D'autre part, nous croyons que ces expériences permettent de mieux comprendre le mécanisme de la précipitation picrique : ce n'est pas un phénomène d'adsorption totale de l'insuline ; il est plus vraisemblable que l'insuline passe sous forme d'un *picrate d'insuline*, fort peu soluble.

Etude de la précipitation par l'acide chlorhydrique. — De même

que l'insulinate de zinc, l'insulinate de nickel est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué et reprécipite par addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique concentré ; on obtient ainsi un produit hypoglycémiant dont les propriétés ne sont pas absolument identiques à celles de l'insuline cristallisée (9).

Avec l'insulinate de nickel, plus facilement encore qu'avec l'insulinate de zinc, on peut vérifier que, dans cette opération, le métal reste en solution chlorhydrique et ne passe pas dans le précipité. Ce précipité est d'ailleurs parfaitement blanc.

Si, à un même p_H , l'insuline cristallisée et le précipité chlorhydrique se comportent différemment, cela peut provenir de ce que la première renferme un métal et que le deuxième n'en renferme point.

Toutefois, cette explication est peut-être incomplète, et, actuellement, rien ne permet d'affirmer qu'en milieu acide l'insuline existe sous la forme d'un cation ayant une structure immuable.

III. CONCLUSION.

Dans toutes nos expériences, l'insuline cristallisée obtenue en présence de nickel se comporte comme un *insulinate de nickel*. Le métal se retrouve où il est logique de l'attendre. Notre étude, encore incomplète, prouve déjà que, dans l'insuline cristallisée, même si le métal est engagé dans un complexe, il n'est pas solidement fixé à la protéine, puisqu'il est possible de l'en séparer, soit par précipitation picrique, soit par addition d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) J. J. ABEL, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1926, 12, 132.
- (2) D. A. SCOTT, *Biochem. J.*, 1934, 28, 1592.
- (3) D. A. SCOTT et A. M. FISHER, *Biochem J.*, 1935, 29, 1048.
- (4) G. BERTRAND et M. MACHEBŒUF, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1925, 37, 934 ; (4), 1926, 39, 1646.
- (5) G. BERTRAND et M. MACHEBŒUF, *C. R.*, 1926, 182, 1504 ; 1926, 183, 5.
- (6) F. RATHERY et M^{lle} L. LEVINA, *C. B.*, 1926, 183, 326.
- (7) H. W. DUDLEY, *Biochem. J.*, 1923, 17, 376.
- (8) H. PENAU, *J. Pharm. Chim.*, 1924, 30, 145.
- (9) R. NETTER et M^{lle} S. ROCHE, *C. R.*, 1937, 205, 934.

(Laboratoire CHOAY, Paris.)

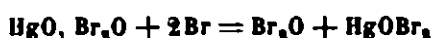
N° 113. — Compléments à l'étude de l'action du brome sur l'oxyde de mercure ; par P. PIERRON.

(11.3.1939.)

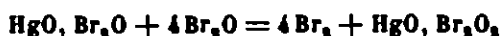
Quand le brome attaque l'oxyde mercurique, il donne d'abord un composé d'addition : HgOBr_2 ; ce corps, sous l'action du brome, se décompose en hypobromite et bromure :



L'hypobromite est également sensible à l'action du brome, lequel en libère de l'anhydride hypobromeux :



Suivant les conditions dans lesquelles on opère, ce Br_2O subira l'une des deux transformations suivantes : si on brome dans des conditions où l'hypobromite est stable (basse température), ce dernier est capable de s'oxyder au contact du Br_2O , en donnant du bromate



Si on brome au contraire dans le vide, ou avec une solution de Br dans le CCl_4 , il est incapable de s'oxyder et le Br_2O , qui est très peu stable, se décompose en libérant de l'oxygène, de sorte qu'à la fin de la bromation, le produit obtenu ne contient que du bromure.

Dans une précédente étude (1), nous avons donné les résultats suivants : quand on attaque le HgO par le Br, le mélange des corps obtenus à chaque stade de la bromuration a un certain pouvoir oxydant, mais une partie seulement de ce pouvoir oxydant est mesurable par As_2O_3 en solution alcaline.

Nous avons démontré que ces mélanges contenaient du :

{ HgOBr_2 et tous deux capables d'oxyder As_2O_3
 { $\text{HgO}, \text{Br}_2\text{O}$ en solution alcaline.
 et du bromate.

Au cours de la réaction, il se dégagait de l'oxygène : dégagement qui était accéléré par la lumière.

D'ailleurs l'évolution de la réaction variait beaucoup suivant les conditions d'opération

1. Quand on opère avec du Br en vapeur.

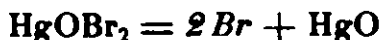
La teneur en produit oxydant le As_2O_3 alcalin augmente, passe par un maximum, puis finit par s'annuler, tandis que la teneur en bromate croît d'une façon continue ; à la fin de la bromuration, cette teneur n'est pas égale à celle qui correspondrait au poids de Br fixé (54 0/0 si on opère à température ordinaire et 84 0/0 si on opère à -30°).

Nous avons expliqué ces résultats en admettant que :



réactions, qui d'ailleurs avaient toutes deux été démontrées.

L'existence de (1) en effectuant la dissociation des corps bromés, quand ils ne contenaient que HgOBr_2 sous vide et à 65° , ce qui donnait :



ce qui nécessitait 15 à 20 heures.

La réaction (2) en laissant s'effectuer spontanément à la pression et la température ordinaire la dissociation de ces mêmes mélanges, pendant qu'un courant d'air balayait la substance et allait barboter dans une solution de HOK . On avait alors :



ce qui montrait deux choses : que la moitié de Br restait en bromure ; que le Br_2O était instable et que dès sa libération, il donnait $2\text{Br} + \text{O}$.

Il fallait un mois ou un mois et demi.

Quant au bromate, nous supposons qu'il provenait de : (4)
 $6\text{HgOBr}_2 = (\text{BrO}_3)_2\text{Hg} + 5\text{Br}_2\text{Hg}$: bien peu vraisemblable puisqu'il s'agit d'une réaction hexamoléculaire et qu'on est en milieu solide.

L'oxygène était supposé provenir de la réaction (3) : c'est-à-dire dissociation spontanée de l'hypobromite : ce dégagement était accéléré par l'action de la lumière.

2. Si nous opérons avec du Br en solution dans le CCl_4 :

Presque pas de bromate dans les mélanges bromés.

Leur P. O. mesurable par As_2O_3 en solution alcaline passe par un maximum, puis s'annule.

Le rapport $\frac{\text{HgOBr}_2}{\text{HgO}, \text{Br}_2\text{O}}$ augmentait d'une façon continue comme dans le cas précédent, d'ailleurs.

3. J'ajoute, et c'est le complément aux résultats de cette étude, qu'en opérant avec du Br en vapeur mais dans le vide (80 à 90 mm. environ) on a des résultats analogues à ceux obtenus avec une solution dans CCl_4 : c'est-à-dire pas de bromate ; P. O. en milieu alcalin passant par un maximum, puis s'annulant ; à la fin de la bromation, on obtient du HgBr_2 .

Remarquons que dans les cas (2) et (3), s'il y a identité de résultats, il y a identité de conditions en ce sens que les corps dissociables, — et l'hypobromite l'est —, y sont en état de dissociation.

Or toutes ces réactions sont parfaitement explicables quand on connaît l'action du Br sur les hypobromites métalliques.

Action du Br sur les hypobromites métalliques.

Nous avons étudié l'action du Br sur les hypobromites de Ba, Sr, Ca, Mg.

Nous avons constaté que la vapeur de Br, même en quantité faible (il suffit que l'atmosphère soit faiblement coloré en jaune), transforme assez rapidement les hypobromites en bromates.

Ces hypobromites, dont nous donnerons les modes d'obtention dans notre seconde étude, n'ont pu être obtenus qu'en mélange avec l'oxyde correspondant.

Hypochlorite d'Ag...	{	Hypobromite.....	32 0/0
		Oxyde.....	68 0/0
— do Ca..	{	Hypobromite.....	36 0/0
		Oxyde.....	64 0/0
— de Sr..	{	Hypobromite.....	34 0/0
		Oxyde.....	66 0/0
— de Ba..	{	Hypobromite.....	35 0/0
		Baryte.....	65 0/0

Cependant pour les alcalino-terreux, il est possible d'avoir une très forte concentration en hypobromite.

Ex. : avec (HO) ₂ Ba hypobromite...	85 0/0
— baryte	15 0/0

Ces corps sont mis à bromer avec une faible quantité de vapeur de brome, de façon à provoquer la transformation en bromate, en évitant autant que possible la bromuration de l'oxyde présent.

Nous constatons que la transformation en bromate est, au début, très rapide : plus de 50 0/0 de l'hypobromite est transformé en bromate avant que l'attaque de l'oxyde n'ait commencé à se faire ; par la suite, les deux réactions se produisent en même temps, le Br n'atteignant que lentement les couches profondes de la matière.

Mélanges	Durée de contact	Proportion d'hypobromite transformé en bromate	Augmentation de poids pour 100 g.
Composés de Ag.....	1 h. 30	50 0/0	2 0/0
— de Ca.....	2 h.	6 0/0	3 0/0
— de Sr.....	2 h.	40 0/0	1,2 0/0
— de Ba (85 0/0 d'hypo).....	2 h. 30	52 0/0	2,2 0/0
— de Ba (35 0/0 d'hypo).....	4 h.	90 0/0	3 0/0

Donc : le Br est l'origine du bromate et il ne joue dans cette transformation qu'un rôle de catalyseur.

Mécanisme de la réaction.

Cette transformation n'est pas due à la réaction trimoléculaire.

$3 \text{ BrOMe} = \text{BrO}_3\text{Me} + 2 \text{ BrMe}$ favorisée par le Br jouant le rôle de milieu d'échange des atomes : en effet, tout traitement tendant à rapprocher les molécules, tel que le broyage, où l'eau ne donne pas trace de bromate, et au contraire, tend simplement à faire perdre à l'hypobromite un peu d'oxygène avec formation de bro-

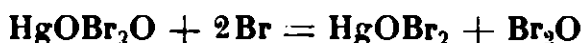
mure : c'est ce qui se passe, quand on traite par l'eau l'hypobromite d'Ag qui, en quelques heures, perd facilement 40 ou 50 0/0 de son oxygène ; ou quand on broie à sec les hypobromites alcalino-terreux qui en 10 ou 15 heures perdent de 1 à 3 0/0 de leur oxygène.

Cette transformation est forcément due au fait que le Br attaque l'hypobromite en libérant un corps oxydant contenant de l'oxygène capable d'oxyder en bromate l'hypobromite restant.

Quel est ce corps ?

La réponse à cette question doit nous être fournie par l'étude de l'action du Br sur l'hypobromite mercurique dans le cas où il ne se forme pas de bromate, c'est-à-dire dans le cas où ce composé ne peut pas être absorbé : condition qui sera réalisée si l'on traite l'hypobromite par du Br dans CCl_4 ; en effet, si on agite de l'hypobromite mercurique par du CCl_4 seul, on trouve au bout de quelques heures une petite quantité de Br en solution, par suite de la dissociation : $\text{HgO}, \text{Br}_2\text{O} = \text{HgO} + 2\text{Br} + \text{O}$; nous savons, en effet, que cette réaction s'effectue spontanément à l'air très lentement, elle s'effectue donc aussi dans CCl_4 .

Mais quand on traite cet hypobromite par une solution de Br dans le CCl_4 , on ne tarde pas à obtenir une solution de Br contenant aussi une certaine proportion de Br_2O (2), corps qui ne peut évidemment provenir que de la réaction :



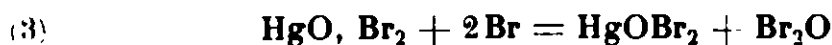
corps qui n'est pas stable et dont la décomposition est accélérée par l'action de la lumière.

Interprétation de l'action du Br sur HgO.

Donc quand on traite du HgO



à mesure que l'hypobromite se forme



avec régénération de HgOBr₂.

Alors de deux choses l'une : ou bien l'hypobromite se trouve dans des conditions de stabilité suffisante (à pression ordinaire, à basse température), alors il est capable de s'oxyder en se transformant en bromate suivant :



on bien il n'est pas stable parce qu'on est dans le vide ou en présence de CCl_4 et il est en état de dissociation. Il est incapable de fixer de l'oxygène, le Br_2O est libre et se décompose en $2\text{Br} + \text{O}$.

Dans CCl_4 , cette décomposition étant un peu lente permet de le percevoir.

A noter que (1), (2), (3), (4) régénèrent le Br qui est un véritable catalyseur.

Tout ceci explique parfaitement tous les résultats que nous avons obtenus :

Quand on opère avec Br vapeur :

Augmentation régulière de la teneur en bromate tandis que HgOBr_2 et HgOBr_2O passent par un maximum puis s'annulent.

Perte d'O d'autant plus forte qu'on opère à plus haute température et qu'on est plus illuminé.

Rapport de $\frac{\text{HgOBr}_2}{\text{HgO}, \text{Br}_2\text{O}}$ augmentant d'une façon continue ; preuve que HgOBr_2 est constamment régénéré.

Quand on opère dans CCl_4 ou dans le vide :

Très faible formation de bromate.

Egalement augmentation continue de $\frac{\text{HgOBr}_2}{\text{HgOBr}_2\text{O}}$.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) *Bull.*, 5^e série, 1937, 4, 1773.

(2) W. BRENSCHKE et H. J. SCHUMACHER, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 226, 370.
— *Z. phys. chem. B.*, 29, 356.

N° 114. — Action de Br sur les hydrates des alcalino-terreux en solution aqueuse; par P. PIERRON.

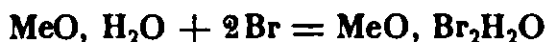
(11.3.1939.)

Quand on traite des solutions suffisamment concentrées d'hydrates alcalino-terreux par des quantités mesurées de brome, on obtient une réaction d'addition et formation de $\text{MeOBr}_2, \text{H}_2\text{O}$, corps qui se dissocie en hypobromite et bromure si on est en solution très diluée, ou si on traite par de l'oxyde d'argent.

Quand on traite des solutions suffisamment concentrées d'hydrates alcalino-terreux par des quantités mesurées de Br, on n'obtient pas la réaction habituellement admise :



mais une réaction d'addition :



Ce n'est que si l'on élimine par un traitement avec Ag_2O le bromure qui tendrait à prendre naissance, suivant



que l'on obtient l'hypobromite seul.

Si l'on opère la bromuration sur une solution très diluée, alors le bromure n'est pas assez concentré pour limiter l'équilibre et l'on a un mélange de produit d'addition et d'hypobromite.

Avec la baryte qui est assez soluble dans l'eau, quand on opère sur la solution saturée, on a le produit d'addition seul ; de l'hypobromite seul si on a traité par Ag_2O .

Avec la chaux qui est un peu moins soluble, on a, si la solution avec laquelle on opère est saturée, 95 0/0 du produit de fixation et 5 0/0 d'hypobromite ; après traitement avec Ag_2O il ne reste pins que l'hypobromite.

Si l'on opère sur une solution de $(\text{HO})_2\text{Ca}$ saturée diluée 4 fois, on a un mélange contenant 55 0/0 de CaOBr_2 , et 45 0/0 de CaOBr_2O .

Avec la strontiane, qui est très peu soluble (4 fois moins que $(\text{HO})_2\text{Ca}$ et 6 ou 7 fois moins que $(\text{HO})_2\text{Ba}$, on n'obtient que l'hypobromite et le bromure.

Démonstration. — Quantité de Br. Les solutions d'hydrates sont traitées avec une quantité de brome inférieure de 10 à 15 0/0 à la quantité théorique : il faut, en effet, éviter tout danger de se trouver en excès de Br dans la suite de l'opération, car, même si cet excès est faible, les solutions passent rapidement en bromate.

Réaction. — On obtient ainsi des solutions très claires (couleur d'une eau de Javel très diluée), preuve qu'il y a eu réaction car une eau de brome de même concentration est rouge.

Etude de la solution. — Elle est faite en évaporant dans le vide à 40-45° environ, la vapeur d'eau allant barboter avant son élimination dans la trompe dans une solution de HOK, ce qui a pour but de recueillir les fractions de Br qui s'éliminent au cours de l'évaporation.

Après dessiccation, le Br initial se trouve dans le résidu, soit sous forme de MeOBr_2 , soit sous forme de $\text{MeO}, \text{Br}_2\text{O}$ suivant la nature de la solution.

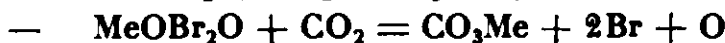
Ce résidu a un P. O. inférieur à celui du Br mis en œuvre car ces corps se sont dissociés partiellement au cours de l'évaporation : le premier en donnant 2 atomes de Br par molécule, entièrement récupérés par la HOK, laquelle contient à la fin en Br tout le P. O. perdu par le résidu.

Le second a donné $2\text{Br} + \text{O}$ (Br_2O , nous le savons, est instable dès qu'il est libre) et les 2 atomes de Br seulement sont récupérés dans la HOK, laquelle ne contient alors en Br que la moitié du P. O. perdu par le résidu.

Si le P. O. de la solution de HOK est entre ces deux valeurs, un

calcul nous permet de savoir la proportion de MeOBr_2 et de $\text{MeO,Br}_2\text{O}$ qui se sont dissociées au cours de l'évaporation.

Pour étudier les résidus, il suffit de les traiter par un courant de CO_2 allant ensuite barboter dans une solution de HOK :



Dans le premier cas le P. O. perdu est recueilli dans HOK, dans le deuxième cas, la HOK ne contient que la moitié du P. O. perdu ; si le P. O. de la solution est entre les deux chiffres, on calcule facilement la proportion de MeOBr_2 et de $\text{MeO,Br}_2\text{O}$.

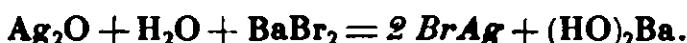
D'ailleurs, la composition des résidus est toujours approximativement la même que celle des corps qui se sont dissociés.

Résultats. — Ils ont été obtenus avec des solutions saturées d'oxydes.

	Volume de solution	P. O. de la solution	P. O. du résidu	Perte	P. O. du Br de HOK de lavage	MeOBr_2 0/0 dans le résidu	MeOBr_2O 0/0 dans les pro- duits dissociés
$(\text{HO})_2\text{Ca}$	1000 cm ³	220	78	142	137	92 0/0	94 0/0
$(\text{HO})_2\text{Ca}$ diluée.	d°	68	19,75	48,25	37,5	58	55
$(\text{HO})_2\text{Sr}$	d°	02	47,64	14,36	7,25	0	0
$(\text{HO})_2\text{Ba}$	d°	716	572	143	141	99	100

Les résultats relatifs à la constitution des résidus, ont été contrôlés par leur analyse quantitative et la mesure de leur poids.

Action du Ag_2O sur les solutions de $(\text{HO})_2\text{Ca}$ et de $(\text{HO})_2\text{Ba}$ saturées, bromées. — Quand on traite une solution d'un bromure par du Ag_2O en quantité double ou triple de la quantité théorique, même si la solution est très diluée, on a en quelques minutes :



Quand on traite donc nos solutions bromées de cette façon, on constate que la moitié du brome est précipité sous la forme de bromure, sans que la solution perde de pouvoir oxydant.

Si on évapore après décantation les solutions bromées de $(\text{HO})_2\text{Ba}$ ou de $(\text{HO})_2\text{Ca}$ ainsi traitées, on a les résultats suivants :

	Volume	P. O. de la solution	P. O. du résidu	Perte	P. O. du Br dans HOK	$\text{MeO, Br}_2\text{O}$ 0/0 dans le résidu	MeOBr_2O 0/0 des corps dissociés
$(\text{HO})_2\text{Ca}$	1000	215	192	23 cm ³	11,5 cm ³	100	100
$(\text{HO})_2\text{Ba}$	1000	700	652	48	23	100	100

La constitution de l'hypobromite dans le résidu est vérifiée par la comparaison de son P. O. et de sa teneur en Br après réduction.

A noter que dans le cas de $(\text{HO})_2\text{Ca}$, il y a une grande différence d'aspect entre le composé d'addition qui est rouge et l'hypobromite qui est jaune.

Les hypobromites sont plus stables que les composés d'addition, ils résistent mieux à l'évaporation.

Action du Br. — Comme nous l'avons vu, le brome transforme

rapidement les hypobromites en bromates par catalyse ; il agit quoique plus lentement sur les composés d'addition : avec une certaine vitesse pour BaOBr_2 , extrêmement lentement pour $\text{CaOBr}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en les transformant en bromate, propriété qui exige une grande précaution dans leur préparation et leur analyse : en particulier dans la préparation, il faut couper le vide après l'évaporation dès que la siccité est obtenue ; effectuer la carbonation rapidement dans l'analyse.

Remarque. — Les solutions d'hypobromite exemptes de bromure, traitées pendant 20 à 30 minutes avec du Ag_2O , perdent une fraction de leur pouvoir oxydant pendant que le Ag_2O noircit par formation d'hypobromite d'Ag ; le contact trop prolongé de la liqueur et du solide noir fait ensuite perdre du pouvoir oxydant à l'un et à l'autre, avec libération d'oxygène.

Conclusion. — Avec les oxydes alcalino-terreux, le brome est capable de donner des composés d'addition même en solution ; leur dissociation en hypobromite et bromure se fait lorsqu'on élimine le bromure et qu'on dilue la solution.

Certains de ces composés d'addition à sec évoluent lentement en présence de vapeurs de brome.

N° 115. — Action du brome sur les oxydes anhydres des métaux de la 2^e colonne du tableau de la classification périodique ; par P. PIERRON.

(11.3.1939.)

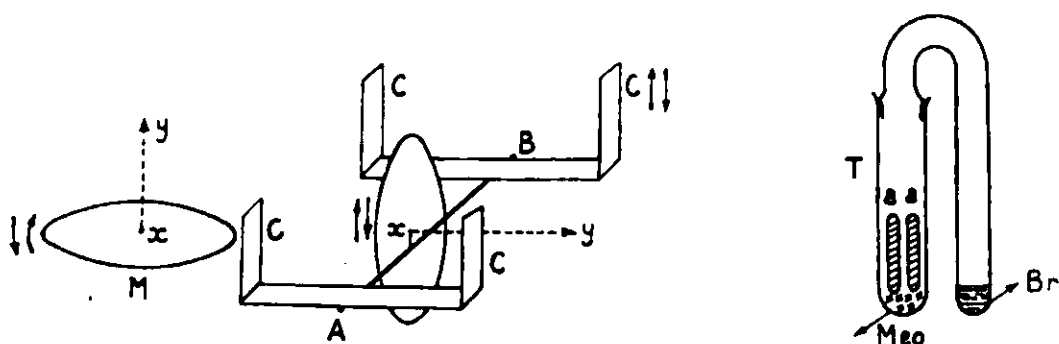
Ces oxydes ne sont attaqués que très lentement par le brome et à la faveur d'un broyage intense et permanent.

L'oxyde de magnésium et l'oxyde de calcium donnent un composé d'addition, résistant à l'action du brome ; dans le cas de l'oxyde de strontium, ce composé d'addition est partiellement détruit avec perte d'oxygène et formation de bromate ; il est totalement détruit dans le cas de l'oxyde de baryum avec formation de bromate et perte d'oxygène.

Tous ces oxydes ne sont attaqués par le brome que très lentement et à la faveur d'un broyage intense et permanent. Nous avons opéré de la façon suivante : une machine à agiter M est renversée son axe xy devenant horizontal ; sur le disque de la machine une tige AB est fixée en position horizontale, légèrement en dessous de l'axe xy ; enfin cette tige AB porte à ses extrémités des planchettes horizontales portant elle-mêmes les planchettes C sur lesquelles on fixe l'appareil constitué par un tube T à fond épais communiquant par un rodage avec un tube recourbé contenant au fond un peu de brome liquide : le tube T contient l'oxyde à bromer et des bonts d'agitateurs.

Quand la machine fonctionne, les agitateurs, dont les centres de

gravité sont à la même hauteur que xy , sont animés d'un mouvement vertical de bas en haut.



De cette façon, nous arrivons au bout de 30 jours aux résultats suivants :

Oxyde	Poids de Br fixé par 100 g.	Poids de Br fixé 0/0 de quantité théorique	P. O. correspondant au Br fixé	P. O. total rapporté à 100 g. d'oxyde	P. O. alcalin rapporté à 100 g. d'oxyde	Perte de P. O.
MgO..	192	48	2400	2320	2330	0 0/0
CaO..	95,1	33,3	1196	1180	1180	0
SrO...	20,2	13,01	252	209	49,4	17
BaO..	13,4	13,2	167	143	2	20

Remarque : avec MgO, j'ai obtenu sans broyage une fixation de 25 0/0 de Br au bout de 3 mois de contact, ce qui est impossible avec les autres oxydes.

Donc, plus le métal est léger, plus la fixation du Br sur l'oxyde est facile.

Par contre, pour ces oxydes la réaction ne donne pas de bromate et pas de perte de P.O. : donc cela prouve que la réaction se borne à une fixation :



sans aller plus loin : il en est ainsi avec MgO et CaO.

Au contraire pour le SrO, il y a déjà une perte de P.O. forte et formation de bromate, ce qui prouve que le SrOBr_2 sous l'action du Br donne du Br_2O dont une partie donne du bromate.

Pour le BaO le composé d'addition est encore bien plus facilement décomposable par le Br, puisque le P.O. est presque exclusivement à l'état de bromate.

A remarquer ici la position respective dans la colonne de la classification périodique, de ces 4 éléments et à souligner que les composés d'addition changent de propriétés entre le CaO et le SrO, résultats qui seront en effet, en liaison, comme nous le verrons avec ceux obtenus dans l'étude des oxydes de métaux de la première colonne et de la troisième colonne.

Propriétés des composés d'addition de MgOBr_2 et CaOBr_2 .

Ce sont des produits orange (rougissant pour la CaO quand on se trouve en présence d'humidité). Ils sentent un peu le brome mais

ils ont cependant une assez grande stabilité et laissés dans un exsiccateur en présence de HOK, ils n'ont perdu que 10 0/0 de leur Br au bout de trois jours.

Le CaOBr_2 résiste bien à l'action de la chaleur : laissé 35' à 90° , il ne perd pas de Br ni de P.O. dont 1 ou 2 0/0 passe en bromate, mais il vire du rouge au jaune.

Laissé une 1 h. 30 à 300° , il ne perd pas de Br, mais de l'O et se transforme en bromure.

Remarque : Si on brome le CaO après l'avoir broyé avec PbBr_2 en quantité faible (8 à 10 0/0 de son poids), la réaction s'effectue différemment, elle est 3 fois plus rapide et au lieu d'avoir un composé d'addition rouge, on obtient une masse jaune marron (oxyde PbO) se prenant en masse, qu'il faut fréquemment pulvériser pour continuer; on a une forte perte de P.O. par rapport au Br fixé et il se produit du bromate.

Exemple : pour une fixation de 170 g. de Br pour 100 g. CaO, on a une perte de P.O. de 75 0/0 par rapport au Br, et dans le P.O. obtenu il y en a 50 0/0 en bromate.

On doit admettre que le Br_2Pb joue un rôle de catalyseur par le processus suivant : transformation du PbBr_2 en PbO par CaO qui l'entoure, ce qui est prouvé par la couleur de la masse au cours de la bromuration; puis bromuration du composé oxydant PbOBr_2 qui réagit sur CaOBr_2 partiellement en éliminant de l'O $\text{PbOBr}_2 + \text{CaBr}_2$, partiellement en le transformant en bromate; le PbBr_2 régénéré repasse en oxyde et ainsi de suite.

A noter qu'on a un résultat identique avec HgBr_2 ou HgO ; si on remplace CaO par BaO, mêmes résultats.

Ceci nous montre que comme dans le cas de la préparation industrielle du chlorure de chaux, qui nécessite l'emploi de $(\text{HO})_2\text{Ca}$ très pure, la présence de sels ou d'oxydes étrangers diminue fortement la quantité de Br actif dans le produit obtenu.

Ce résultat, comme nous le verrons se généralise dans le cas des métaux alcalins.

N° 116. — Trempe des verres boro-sodiques; par Marc FOËX.

(15.3.1939.)

Cette étude porte sur les spectres de diffraction de rayons X et les mesures de densités des verres boro-sodiques, trempés, recuits et dévitrifiés. Des considérations sur l'état vitreux sont déduites des faits précédents, il est montré en particulier, l'existence probable d'une limite marquée entre l'état vitreux et l'état cristallisé.

L'influence de la trempe sur la densité (à 20°) des verres boro-sodiques a été examinée précédemment par l'auteur (1): cette étude met en évidence la présence probable dans ces verres des composés

définis $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et celle moins certaine du borate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$. D'autre part la courbe représentant les accroissements moyens des volumes spécifiques des verres normaux en fonction de la teneur du verre en alcali, présente des particularités beaucoup plus accentuées que celle obtenue avec les accroissements correspondants des verres trempés.

Il est, d'après cela, permis de penser que l'organisation moléculaire des verres normaux est différente de celle des verres trempés. Si l'on suppose en particulier une dissociation des borates à haute température, la trempe aurait pour effet de maintenir les verres boro-sodiques dans un état métastable, caractérisé par une certaine proportion de molécules dissociées. Le nombre de ces molécules dissociées diminuerait par recuit et par refroidissement lent, en donnant l'état d'équilibre à la température ordinaire.

Pour contrôler les résultats ainsi obtenus par mesures de densités j'ai effectué les spectres de diffraction de rayons X d'une des variétés vitreuses trempée et recuite précédemment utilisée.

Warren, Krntter et Morningstar (2 et 3) ont déjà étudié précédemment les spectres de diffraction de rayons X de l'anhydride borique et Biscoe et Warren (4) ceux des borates alcalins vitreux, mais sans se préoccuper toutefois de l'état de trempe de ces verres.

Par ailleurs Warren (5) a effectué les spectres de diffraction de rayons X d'un verre Pyrex trempé et recuit, mais il n'a obtenu que de légères différences dans les spectres. Enfin Valenkov et Poray-Koshitz (6) ont étudié les spectres de diffraction de la silice et des silicates alcalins chauffés à diverses températures, jusqu'à complète dévitrification ; il se forme ainsi progressivement des raies fines, en lieu et place des larges bandes diffuses caractéristiques des verres étudiés.

Les essais suivants ont porté sur trois échantillons du verre $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, l'un trempé (I), l'autre recuit (II) et le troisième complètement dévitrifié (III).

Ces verres formés par mélanges de borax calciné ($2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) et d'anhydride borique, sont fondus à 1100° sous la pression atmosphérique en creuset de platine, puis coulés dans un creuset de nickel à la température ambiante, où ils se solidifient sous forme de pastilles sans adhérer au récipient. Les opérations sont toutes effectuées de la même manière et les quantités de produits traitées sont telles que les échantillons aient un poids de 8,5 g. environ. Par pesée on peut se rendre compte que les départs de matière sont très faibles, et en tout cas inférieurs à ce que l'analyse du verre, effectuée par ailleurs, permet de déceler.

Après mesure des densités dans le xylène par la méthode de poussée, il est procédé au recuit de l'un des verres (II). Celui-ci est porté une semaine à 450° , puis il est refroidi lentement avec une vitesse de $0,8$ à l'heure environ. Il a été vérifié qu'un recuit ultérieur suivi de refroidissement lent, ne modifiait plus la densité et que l'état d'équilibre était atteint.

Enfin le troisième échantillon (III) dévitrifié complètement par recuit prolongé à 550° est refroidi lentement jusqu'à la température ordinaire.

Les verres et le produit dévitrifié sont finement pulvérisés (passage au tamis 200). Cette pulvérisation est destinée à faire disparaître les tensions mécaniques existant dans le verre trempé, qui peuvent modifier dans une certaine mesure le spectre de diffraction de rayons X du verre.

Cinq spectres de diffraction de rayons X sont représentés ici, ce sont dans l'ordre ceux du : verre trempé (I), verre normal (trempé, puis recuit) (II), verre dévitrifié (III), bâtonnet support (IV), bâtonnet support avec colle (V). L'anticathode utilisée est en cuivre.

Si l'on compare les deux premiers spectres on constate une grosse différence d'intensité des bandes diffuses en faveur du verre normal. Mais dans aucun de ces deux cas, il n'y a formation de raies fines, indiquant un début de dévitrification, comme on l'observe pour III.

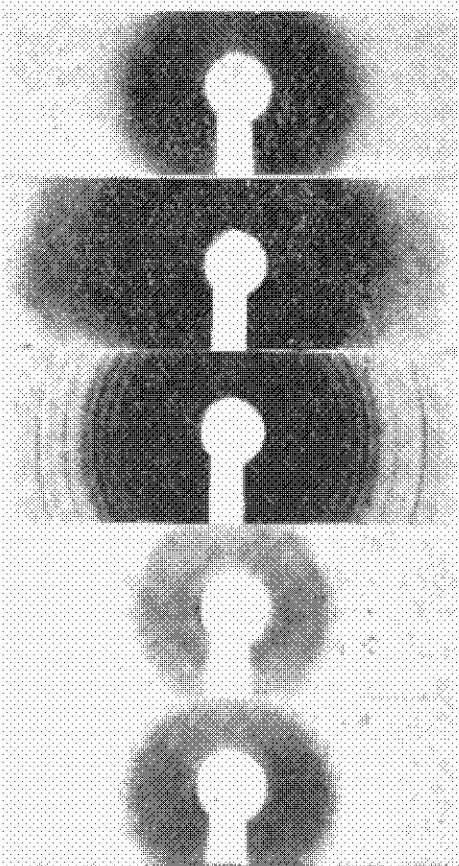
I. Verre trempé.

II. Verre normal.

III. Verre dévitrifié.

IV. Bâtonnet support.

V. Bâtonnet support
avec colle.



Spectres de diffraction de rayons X (radiation $K\alpha$ du cuivre).

Essais effectués de la même manière, avec en particulier des temps de pose identiques.

Enfin on remarque que les lignes principales obtenues avec le spectre de diffraction de rayons X du verre entièrement dévitrifié, se situent dans la région des larges bandes diffuses des spectres de verre I et II.

Valenkov et Poray-Koshitz (6) et Matossi (7) se basant sur cette correspondance des larges bandes diffuses des spectres de diffraction de rayons X des verres avec les raies fines obtenues avec les

échantillons divitrifiés, concluent que par recuit les verres passent insensiblement à l'état cristallin et qu'il n'y a pas de limite marquée entre le verre et le cristal.

Il ne semble pas que ces phénomènes soient interprétables ainsi. En effet il existe pour un verre donné, à température déterminée et sous une certaine pression, des constantes physiques bien déterminées également, correspondant à un état d'équilibre défini. Cet état d'équilibre peut être atteint pratiquement par recuits et refroidissements lents jusqu'à la température considérée. Les valeurs des constantes physiques du verre ainsi traité ne sont plus susceptibles d'évoluer en fonction du temps, pour la température et la pression considérée (*) (**).

De plus il n'y a aucune relation apparente entre les constantes physiques des verres normaux et trempés et celles des produits dévitrifiés correspondants. Le sens même des variations dépendant des cas envisagés.

J'ai ainsi porté sur le tableau suivant les densités à 20° de l'anhydride borique et de différents borates de sodium vitreux trempés et normaux (préparés par la méthode ci-dessus), ainsi que celles des variétés cristallines, obtenues par dévitrification à température aussi basse que possible, suivie de refroidissement lent (***).

	Densité du verre trempé (coulé de 1100° à 20°)	Densité du verre normal	Densité du verre dévitrifié (cristallisé)
B_2O_3	1,8123	1,8633	(1,805)
4 $B_2O_3 \cdot Na_2O$	2,1737	2,1909	2,35
3 $B_2O_3 \cdot Na_2O$	2,2584	2,2721	2,24
2 $B_2O_3 \cdot Na_2O$	2,3601	2,3778	2,28

Les densités des verres normaux sont plus grandes que celles des mêmes verres trempés, ainsi que cela se produit toujours. Mais les densités des produits dévitrifiés ne sont pas toujours supérieures à celles des verres correspondants, comme il l'était admis généralement. En effet dans le cas ci-dessus, l'anhydride borique et les deux borates $3B_2O_3 \cdot Na_2O$ et $2B_2O_3 \cdot Na_2O$ sont plus denses à l'état vitreux qu'à l'état cristallisé.

Il est toutefois juste de noter qu'il existe plusieurs variétés cristallisées de certains borates de sodium [Menzel (13), Jenckel (14), Morey et Merwin (15)]. En particulier il y aurait une variété cristalline du borate $2B_2O_3 \cdot Na_2O$ plus dense que le verre correspondant.

Par recuit les caractéristiques des verres ci-dessus s'éloignent donc de celles du cristal. Ceci infirme toute idée de passage continu de l'état vitreux à l'état cristallisé dans ces cas.

(*) Sauf bien entendu en cas de dévitrification, si les conditions de température et de pression permettent une telle évolution.

(**) En réalité on s'approche asymptotiquement de l'état d'équilibre. Ce dernier n'est donc jamais tout à fait atteint, mais il est possible de s'en trouver aussi près qu'on le désire. Il n'y a pas d'évolution possible du verre au delà de cette limite. Voir à ce sujet les différents travaux suivants : Lebedeff (8), Berger (9), Winter-Klein (10), Rencker (11).

(***) La densité de l'anhydride borique est celle obtenue par Taylor et Cole (12).

Par contre le passage du liquide au verre (*) ne semble pas être marqué par aucune discontinuité des propriétés physiques elles-mêmes. On constaterait seulement l'existence d'un point (ou d'une zone) de transformation du second ordre, c'est-à-dire un changement brusque des coefficients de température des différentes propriétés physiques. Cette transformation a lieu à peu près au moment du passage de l'état liquide à haute viscosité à un état solide vitreux, et serait due à l'arrêt des mouvements moléculaires caractéristiques de l'état liquide.

Il est donc permis de penser que les verres ont une organisation moléculaire semblable à celle des liquides ainsi que le montrent les spectres de diffraction de rayons X qui sont du même ordre dans les deux cas.

L'organisation moléculaire des liquides décroît lorsque la température s'élève par suite de l'agitation thermique et de la dissociation des molécules. Or, par trempe des solutions vitrifiables ignées on conserve dans une large mesure l'état existant à température élevée. Les verres trempés ont ainsi une organisation moléculaire inférieure à celle des verres normaux, ce qui correspond bien aux spectres de diffraction de rayons X obtenus dans chacun de ces cas.

On peut se demander si les liquides visqueux en état de surfusion n'atteindraient pas au moment du passage à l'état solide vitreux (point de transformation) une désorganisation moléculaire minimum dans le système considéré, à condition toutefois qu'ils soient en équilibre (dans le système liquide verre, bien entendu) : c'est-à-dire qu'au moment de l'arrêt de l'agitation thermique, les couches réticulaires seraient déformées au minimum et qu'il y aurait également un minimum de molécules dissociées.

Le système liquide-verre serait réalisé pour le mieux dans le verre normal, tandis qu'une part de désorganisation due à l'agitation thermique et à la dissociation des molécules interviendrait dans les liquides et par conséquent dans les verres trempés formés à partir de ces derniers. La trempe fixant les déformations des couches moléculaires dans l'état où elles se trouvent à haute température à ce moment.

Qu'il me soit permis de remercier très vivement ici M. Charbonnière qui a bien voulu se charger de l'exécution des spectres de diffraction de rayons X, de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. FORX, *C. R. Acad. Sci.*, 1939, 203, 278.
- (2) B. E. WARREN, H. M. KRUTTER et O. MORNINGSTAR, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1936, 19, 202.
- (3) B. E. WARREN et O. MORNINGSTAR, *Phys. Rev.*, 1935, 47, 808.
- (4) J. BISCOR et B. E. WARREN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1938, 21, 287.
- (5) B. E. WARREN (et G. W. MOREY), *Ind. Eng. Chem.*, 1935, 27, 966.
- (6) N. VALENKOV et E. PORAY-KOSHITZ, *Z. Krist.*, 1936, 98, 196; *Nature* 1936, 137, 278.

(*) Voir à ce sujet en particulier : Samsoen (16), Tammann (17), Mondain Monval (18), Rencker (19)

- (7) F. MATOSSI, *Z. Phys. und Chem. Unter.*, 1938, 61, 71.
- (8) A. A. LEBEDEF. *Revue d'Optique*, 1926, 5, 1.
- (9) E. BERGER, *Glastechnische Berichte*, 1930, 8, 339.
- (10) N. WINTER-KLEIN, *C. R. Acad. Sci.*, 1937, 201, 339 et 1936, 203, 180; *Revue d'Optique*, 1936, 15, 281 et 1937, 16, 361.
- (11) E. RENOKER, *C. R. Acad. Sci.*, 1936, 205, 980 et 1936.
- (12) N. W. TAYLOR et S. S. COLE *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1648.
- (13) H. MENZEL, *Z. anorg. Chem.*, 1935, 224, 1.
- (14) E. JENCKEL, *Z. anorg. Chem.*, 1936, 227, 214.
- (15) G. W. MOREY et H. E. MERWIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 2248.
- (16) M. SAMSOEN, *Ann. Phys.*, 1928, 9, 35.
- (17) G. TAMMANN, *Der Glaszustand*, Leipzig, 1930.
- (18) P. MONDAIN-MONVAL, *Ann. Chim.*, 1935, 3, 5.
- (19) E. RENCKER, *Ann. Chim.*, 1935, 4, 523.

(Institut de Chimie de Paris. Laboratoire de Chimie Minérale.
Département des Hautes Températures.)

N° 117. — Sur le β,β' -diacétyl- β,β' -dicarboxéthyle-tétrahydropyrane et la méthyl-1-méthylol-6-dicarboxéthyle-4.6-cyclohexène-1-one-3 ; par J. DÉCOMBE.

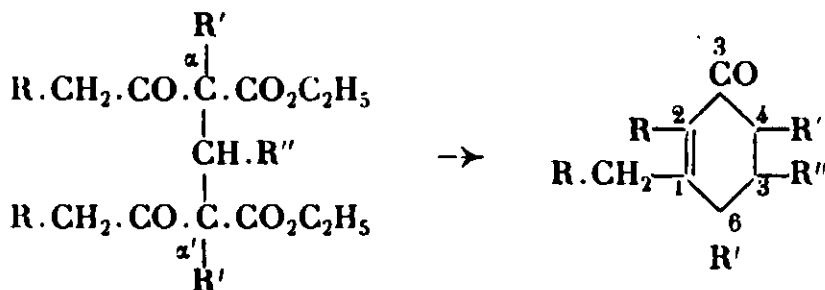
(20.3.1939.)

L'éther α,α' -diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique possède deux fonctions cétones en position 1-5 et 2 fonctions alcools également en position 1-5. Cet éther peut donc se cycliser par perte d'eau, au moins de deux manières différentes. L'expérience montre que sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, dans des conditions convenables, il se transforme en un dérivé du tétrahydropyran, la cyclisation s'effectuant par les fonctions alcools. Toutefois cette réaction est accompagnée de la formation, en petite quantité, d'une cyclohexénone possédant une fonction méthylol de moins que la matière initiale et possédant les caractères d'un éther β -cétonique.

J'ai précédemment décrit (1) quelques homologues de la cyclohexène-1-one-3 dont j'étudie certaines propriétés en fonction du nombre et de la position des substituants. Leur préparation a été faite par saponification des δ -dicétones obtenues en généralisant la méthode de Blaise et Maire (2) qui consiste à condenser les éthers β -cétoniques avec les cétones β -chloréthylées, dont j'ai donné par ailleurs (3) un nouveau procédé de préparation.

Auparavant (4), j'avais déjà essayé de réaliser ces synthèses à partir des éthers alcoylidène-bis-acétylacétiques qui se cyclisent facilement en cyclohexénones sous l'action des agents de saponification. La réaction la plus générale devait être la suivante :

- (1) J. DÉCOMBE, *C. R.*, 1937, 205, 680.
- (2) BLAISE et MAIRE, *Bull. Soc. Chim.* [4], 1908, 3, 418.
- (3) J. DÉCOMBE, *C. R.*, 1936, 202, 1685.
- (4) J. DÉCOMBE, *Ann. Chim.*, 1932, 17, 179.



Or, je n'ai jamais réussi à substituer par des alcoyles, au moyen des procédés ordinaires, les carbones α et α' de l'éther méthylène-bis-acétylacétique. Il semblait donc impossible de préparer par cette voie des cyclohexénones portant des radicaux sur les carbones 4 et 6. Cependant, un intéressant travail de Gault (5) parut lever cette difficulté : en traitant l'éther acétylacétique par le formol en présence de carbonate de potassium, dans des conditions soigneusement déterminées, on obtient avec d'excellents rendements l'éther α, α' -diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique. J'ai donc essayé de transformer ce dernier en cyclohexénone correspondante.

Il s'est montré tout de suite que l'ébullition avec les acides dilués qui avait permis à Knoevenagel de passer de l'éther méthylène-bis-acétylacétique à la méthyl-1-cyclobexène-1-one-3 ne s'applique pas à son dérivé α, α' -diméthylolé. La réaction dans ce cas est complexe et ne donne lieu qu'à la formation de produits résineux. Mais, si l'on traite l'éther en question par de l'acide chlorhydrique concentré pur dans les conditions ci-dessous données, on peut isoler deux produits définis. C'est par une observation tout à fait fortuite que je suis arrivé à ce résultat. L'éther α, α' -diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique à l'état solide se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique et si l'on chauffe pour hâter sa dissolution on provoque la formation de résines ; au contraire à l'état liquide de surfusion il se dissout instantanément et la solution abandonne au bout de quelques instants un précipité cristallin. (Il se peut que cette propriété corresponde à des structures différentes du corps à l'état solide et à l'état liquide.) Le composé obtenu dans cette réaction se présente d'abord sous un aspect mielleux ; mais après recristallisation dans de l'alcool il fond à $89-90^\circ$ et dans ses eaux mères on isole un liquide bouillant à $194-195^\circ$ sous 19 mm.

Le composé fondant à $89-90^\circ$ dérive du produit initial par élimination d'une molécule d'eau. C'est le produit principal de la réaction ; mais il ne possède aucune des propriétés des cyclohexénones. Il ne fixe pas le brome, il ne s'hydrogène pas catalytiquement ; il ne réagit ni avec la phénylhydrazine, ni avec l'hydroxylamine ; il est sans action sur l'anhydride acétique, sur l'isocyanate de phényle et sur le chlorure de benzoyle ; il ne possède pas d'hydrogène mobile dosable par la méthode de Zerewitinoff. Il paraît donc ne posséder ni double liaison, ni fonction cétone, ni fonction alcool. Par contre la saponification alcaline a permis d'isoler un acide-ester et un di-acide, ce qui met en évidence deux fonctions éther-

(5) GAULT et BURKHARD, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, 5, 424.

dérivé tétrahydropyranique (en effet, Gault a montré que l'éther di-méthylol-méthylène-bis-acétylacétique pouvait perdre sous l'influence de certains réactifs une ou deux molécules de formol).

L'étude plus détaillée de cette cyclohexénone sera faite ultérieurement, car elle doit pouvoir s'obtenir en plus grande quantité, directement à partir de l'éther monométhylol-méthylène-bis-acétylacétique dont Gault a donné également un procédé de préparation.

Les essais de saponification acide de ce composé n'ont donné que des produits résineux ; mais la saponification alcaline conduit à un diacide fondant à 232-234° avec effervescence. Le titrage de cet acide par la soude correspond à trois fonctions acides ce qui confirme l'hypothèse d'un hydrogène méthylénique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. Préparation du dérivé tétrahydropyranique.

L'éther α,α' -diméthylol-méthylène-bis-acétylacétique servant de matière première a été préparé d'après les indications de Gault (*loc. cit.*) à partir de 260 g. d'éther acétylacétique. Mais au lieu d'attendre que le produit formé soit pris en masse, on l'extraît à l'éther dès que l'on voit apparaître des traces de cristallisation. Après avoir chassé l'éther on verse tout de suite et par petites portions le résidu encore huileux dans 300 cm³ de ClH concentré pur du commerce, refroidi dans l'eau glacé et agité mécaniquement. L'huile se dissout d'abord et très rapidement le ballon se remplit de cristaux. Après quelques instants on double le volume avec de l'eau pour permettre l'essorage. Le produit ainsi séparé se présente sous un aspect mielleux. On le lave à grande eau et on fait recristalliser dans de l'alcool étendu du 1/3 de son volume d'eau. On obtient ainsi 135 g. de dérivé tétrahydropyranique bien cristallisé et fondant à 89-90°.

Analyse.	Trouvé	H 7,13	C 57,75	Calculé pour C ₁₁ H ₂₁ O,	H 7,00	C 57,32
----------	--------	--------	---------	---	--------	---------

Dérivé chloromercurique. — Ce dérivé s'obtient en laissant s'évaporer très lentement une solution équimoléculaire dans l'éther anhydre de chlorure mercurique et de dérivé pyranique. Il se présente sous l'aspect de magnifiques cristaux transparents, possédant de nombreuses facettes. Il subit une fusion accompagnée de décomposition au voisinage de 100°. Pour doser le chlore dans cette molécule, il faut traiter sa solution alcoolique par une solution chaude de potasse en excès ; on filtre l'oxyde jaune de mercure et dans le filtrat on effectue un dosage par la méthode de Volhard.

Analyse.	Trouvé	Cl 12,51	Calculé pour C ₁₁ H ₂₁ O ₇ , HgCl ₂	Cl 12,22
----------	--------	----------	---	----------

(6) KNOEVENAOL, *Lieb. Ann.*, 1894, 281, 96.

(7) HOCHSTETTER, *Monatsh.*, 1902, 23, 1073.

(8) GAULT, *Loc. cit.*, et MANNICH, KOCH, BORKOWSKI, *Ber.*, 1907, 70, 856.

Caractérisation des fonctions éthers-sels.

a) *Acide-ester*. — On garde 8 jours en contact une solution de 18 g. de dérivé tétrahydropyranique dans 500 cm³ d'alcool contenant 50 g. d'eau et 5 g. de HOK. On neutralise alors exactement avec de l'acide chlorhydrique dilué et l'on évapore à sec au B.-M., dans le vide. Le résidu sec est repris par une petite quantité d'alcool absolu dans lequel il se dissout pour la plus grande partie. (L'insoluble, 2,6 g. est le sel de potassium du diacide qui se forme en même temps.) La solution alcoolique est évaporée à sec et le résidu repris par un peu d'eau. L'insoluble est de la matière première qui n'a pas réagi (1 g.); la solution aqueuse traitée par de l'acide chlorhydrique abandonne une huile qui se prend rapidement en masse. Après recristallisation dans l'éther, on isole 10,3 g. d'acide-ester fondant à 158° (rendements : 63 0/0).

Analyse.	Trouvé	H 6,29	C 54,99	Calculé pour C ₁₂ H ₁₈ O ₇	H 6,29	C 54,54
----------	--------	--------	---------	---	--------	---------

b) *Di-acide*. — 10 g. de dérivé pyranique ont été chauffés au B.-M. avec 125 cm³ d'eau et 5 g. de HOK. Au bout d'une trentaine d'heures le produit est entièrement passé en solution. On chauffe encore pendant 2 jours, puis on neutralise exactement avec de l'acide chlorhydrique. On évapore à sec et le résidu repris par le minimum d'eau est acidifié par l'acide chlorhydrique concentré; il se fait un précipité qu'on essore. Après recristallisation dans l'éther ou dans une petite quantité d'eau on obtient 6 g. de diacide fondant à 289-290° (rendement 73 0/0).

Analyse.	Trouvé	H 5,68	C 51,61	Calculé pour C ₁₁ H ₁₄ O ₇	H 5,43	C 51,55
----------	--------	--------	---------	---	--------	---------

Ce diacide se titre exactement par la soude

Titration.	Substance = 0,2025, NaOH N/10 = 15,70	P. M. déduit 257,9	P. M. calculé 258
------------	---------------------------------------	--------------------	-------------------

Action de l'iodure de méthyl-magnésium.

L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur un tel composé est forcément complexe et il est assez difficile d'isoler un produit défini. Toutefois il a été possible de préparer à diverses reprises une substance solide correspondant à l'action d'une molécule d'iodure de méthyl-magnésium sur une fonction cétone. Je décrirai seulement celle de ces opérations qui a donné le meilleur rendement.

On prépare une solution de IMgCH₃ avec les quantités suivantes : 2 g. de Mg, 12 g. de ICH₃ et 40 cm³ d'éther. Ensuite on ajoute progressivement 7 g. de dérivé pyranique dissous dans 10 cm³ d'éther. Ces quantités correspondent à 4 molécules de IMgCH₃ pour une molécule de dérivé pyranique. Il n'y a pas de réaction vive, il se forme un précipité blanc et la solution s'échauffe lentement. On termine par un chauffage de 1 heure au B.-M. Ensuite on traite comme à l'ordinaire et le résidu éthéré est constitué par une huile à peine colorée en jaune, qu'on reprend par un peu d'éther et de ligroïne. Au bout de quelques heures il se dépose un solide blanc

microcristallin qui après une seconde cristallisation dans un mélange éther + ligroïne pèse 2,5 g. seulement et fond à 87-88°. (Le mélange avec la matière initiale fond à 65-68°).

Analyse.	Trouvé	H 8,07	C 58,12	Calculé pour $C_{14}H_{26}O_7$	H 7,87	C 58,18
----------	--------	--------	---------	--------------------------------	--------	---------

Il est vraisemblable qu'il se fait en même temps des produits contenant plusieurs fonctions alcools provenant de l'action de $IMgCH_3$ sur les fonctions éthers-sels. Mais en évaporant à sec la partie aqueuse du traitement, après neutralisation exacte, il se fait une masse résineuse.

II. Méthyl-1-méthylol-6-dicarboxéthyle-4.6-cyclohexène-1-one-3.

Les eaux mères alcooliques provenant de la cristallisation du dérivé tétrahydropyranique brut, abandonnent par évaporation une huile qui bout à 195-210° sous 25 mm. en laissant un important résidu indistillable. Le distillat abandonné à lui-même pendant quelques semaines laisse déposer des cristaux blancs de dérivé pyranique qu'elle gardait en solution. On facilite la séparation de celui-ci en diluant un peu avec un mélange d'éther et de ligroïne. Après essorage et rectification, on obtient 45 g. de méthyl-1-méthylol-6-dicarboxéthyle-4.6-cyclohexène-1-one-3, liquide visqueux, incolore, bouillant bien à 194-195° sous 19 mm.

Analyse.	Trouvé	H 6,84	C 59,01	Calculé pour $C_{14}H_{20}O_6$	H 7,04	C 59,15
----------	--------	--------	---------	--------------------------------	--------	---------

Oxime. — Le traitement du produit précédent avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence d'acétate de sodium n'ayant pas donné l'oxime attendu, on a traité 3 g. de cyclénone par 3 g. de sel de Crismer en milieu alcoolique, à l'ébullition pendant 6 heures. Après les traitements ordinaires, il reste 3 g. d'une huile fortement visqueuse qui n'a pas cristallisé. On l'a séchée en la plaçant en couche mince dans un dessiccateur à acide sulfurique.

Analyse.	Trouvé	N 4,41	Calculé pour $C_{14}H_{21}O_6$	N 4,68
----------	--------	--------	--------------------------------	--------

Action des alcalis. — 8,5 g. de cyclénone ont été chauffés à reflux pendant 5 heures avec 100 cm³ de soude normale. La plus grande partie passe en solution. On extrait à l'éther une petite quantité de produits neutres et la solution aqueuse est acidifiée avec de l'acide chlorhydrique. L'huile qui se sépare est reprise par l'éther et après traitements ordinaires, le résidu cristallise. On le fait recristalliser dans de l'acétone contenant un peu de ligroïne. On obtient ainsi 3,5 g. d'un diacide fondant à 232-234° avec effervescence.

Analyse.	Trouvé	H 5,58	C 52,34	Calculé pour $C_{16}H_{18}O_8$	H 5,26	C 52,63
Titration.	Subst. = 0,1023	HONa N/10 = 10,7		Calculé pour 2 fonct. acide : 7,20		
				— — 3 — — : 10,80		

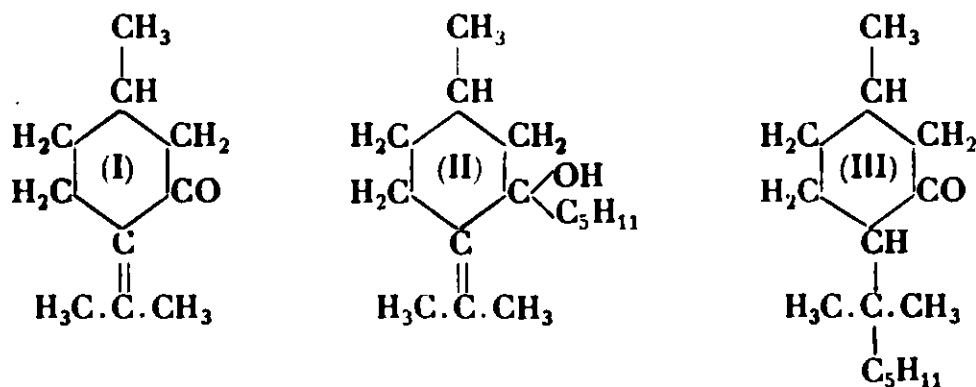
Ce titrage montre que l'on dose en même temps un hydrogène méthylénique.

**N° 118. — Action des organomagnésiens sur la pulégone ;
par J. DŒUVRE.**

(20.3.1939.)

Les organomagnésiens peuvent agir sur la pulégone et donner lieu, à côté de la combinaison normale et d'une énolisation, à une fixation en 1-4 sur le système conjugué : le bromure d'isoamylmagnésium conduit à l'isoamylmenthone.

La pulégone (I), cétone cyclique α -éthylénique, traitée par un organomagnésien donne lieu, à partir de la fonction cétone, simultanément à la réaction normale pour former un alcool tertiaire non saturé et à un phénomène d'énolisation (Grignard et Savard [1]). Nous avons constaté que cette cétone, en même temps que ces deux réactions, subissait en outre un phénomène d'addition de l'organomagnésien en position 1-4 sur le système conjugué des deux doubles liaisons ; de telles fixations ont été fréquemment reconnues (2), et d'ailleurs dans le cas de la pulégone la fixation du bromure de méthylmagnésium a déjà été signalée (3). Notre observation a porté sur l'action du bromure d'isoamylmagnésium qui nous a conduit à un mélange d'isoamylpulégol (II) et d'isoamylmenthone (III).



La pulégone, purifiée par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite (voir référence (4) les constantes de cette cétone), employée à raison de 100 g. et additionnée de 100 cm³ d'éther, est ajoutée goutte à goutte et en agitant à l'organomagnésien, formé à partir de 24 g. de Mg, de 150 g. de bromure d'isoamyle et de 240 cm³ d'éther. A la suite de la décomposition par l'eau acidulée, on recueille, après deux rectifications, à 103° sous 17 mm., 75 g. de pulé-

(1) V. GRIGNARD et SAVARD, *C. R.*, 1924, 179, 1573; 1926, 182, 422; *Bull. Soc. Chim., Belgique*, 1927, 35, 101. — SAVARD, Thèse de doctorat, Lyon, 1926, p. 5.

(2) Voir COUETOT, *Traité de Chimie organique de GRIGNARD, DUPONT, LOCQUIN*, t. 5, p. 473; et plus récemment, à propos des cétones aliphatiques, COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 754; 1936, 3, 413.

(3) RUPE, SCHOBEL et AEBEGG, *Ber.*, 1912, 45, 1538.

(4) DŒUVRE et PERRRET, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 298.

gone récupérée; et entre 118-122°, sous 8 mm., 20 g. d'un liquide incolore comprenant un mélange formé approximativement de 2 parties d'alcool tertiaire (II), et de 3 parties de cétone saturée (III).

Pour séparer ces deux corps, on fait agir, pendant 5 jours à la température ambiante, en milieu hydroalcoolique, le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium qui transforment la cétone en semicarbazone. On soumet à un entraînement par la vapeur d'eau qui élimine l'alcool tertiaire et laisse la semicarbazone de la cétone; cette dernière est décomposée par l'acide oxalique et la cétone libérée est entraînée par la vapeur d'eau.

Cette cétone, l'*isoamylmenthone*, est un liquide incolore, assez visqueux, d'odeur faible, présentant les constantes ci-après :

Eb ₂ : 110°	$d_4^{18} = 0,891$	$n_D^{18} = 1,4609$	$n_D^{18} = 1,4632$	$n_F^{18} = 1,4694$	
			C	D	F
Rm. observés.....			69,04	69,34	70,13
Rm. calculée (cétone III).....			68,97	69,28	70,04
Rm. calculé (alcool II).....			68,99	70,32	71,14
					F-C
					1,00
					1,07
					1,15

Tandis que la pulégoue primitive était dextrogyre, la cétone III est lévogyre :

$$[\alpha]_D^{20} = -8^{\circ},97 \quad [\alpha]_D^{20} = -11^{\circ},28 \quad [\alpha]_D^{20} = -10^{\circ},19$$

La détermination de l'indice de brome (bromure + bromate + CCl₄ et un contact de 45 m.) indique une absorption correspondant à 10 0/0 de double liaison, qui semble due vraisemblablement à une substitution partielle du brome à l'hydrogène.

L'indice d'hydroxyle, par CH₃Mgl dans l'éther, se montre égal à 28 0/0, par suite d'un phénomène d'énolisation présenté par cette cétone.

L'indice de carbonyle, déterminé à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine, en présence de bleu de bromophénol, atteint 80 0/0 après chauffage pendant 5 heures au bain-marie : à froid, la combinaison est très lente.

Analyse. — Trouvé : C 0/0, 80,1 ; H 0/0, 12,8. — Théorie pour C₁₅H₂₈O : C 0/0, 80,4 ; H 0/0, 12,5.

La semicarbazone et la dinitrophénylhydrazone de cette cétone sont demeurées à l'état pâteux sans donner lieu à une cristallisation.

L'oxime se présente comme un liquide incolore très visqueux, bouillant à 123-125° sous 1, mm. ; $d_4^{20} = 0,94$. Son analyse indique N 0/0 = 5,4, tandis que la théorie pour C₁₅H₂₉ON exige N 0/0 = 5,9. Son indice d'hydroxyle, par CH₃Mgl dans l'éther, correspond à 90 0/0.

Quant à l'alcool tertiaire (II), il se trouve, dans la partie entraînée par la vapeur d'eau après l'action de la semicarbazide, mélangé avec de l'isoamylmenthone n'ayant pas réagi; il apparaît, à la rectification, dans une fraction liquide, Eb₂ : 107-109°, $d_4^{18} = 0,891$; $n_D^{18} = 1,4669$, présentant encore un indice de carbonyle de 55 0/0; un indice d'OH de 50 0/0 et un indice de brome de 60 0/0 (chiffre élevé,

en raison de l'action probable du brome sur la fonction alcool tertiaire); la composition centésimale de ce liquide correspond à la formule $C_{15}H_{28}O$.

Nous n'avons pas essayé d'isoler cet isoamylpulégol, mais nous devons signaler son obtention par Savard (5), à l'aide de l'iodure d'isoamylmagnésium et de la pulégone, sans que ce chimiste fasse mention de la présence de cétone saturée dans le produit préparé.

N° 119. — Sur le nouveau groupe dans la série de dicéto-pyrazolidine; par B. HEPNER et A. SIMONBERG.

(20.3.1939.)

Les auteurs ont trouvé que le malonyldihydrazide (I) sous l'action de la soude donne naissance à une série de composés polymérisés, dont la structure n'est pas encore définitivement établie. La nature de ces composés varie avec les conditions de réaction : la température et la concentration. Tous ces corps entrent en réaction avec l'acide nitreux et donnent ainsi 1.2-isonitroso-malonyl-3.5-dicéto-4-isonitroso-pyrazolidine (III) qui, en raison de sa ressemblance avec l'acide violurique, a été nommée par les auteurs « l'acide violurazolique », pour souligner, qu'il s'agit bien d'un dérivé de pyrazole.

Cet acide donne des sels (K, Na, Ba, Mg), qui forment des jolis cristaux, colorés, présentant une ressemblance avec les sels de l'acide violurique. Les auteurs ont observé le changement de coloration du sel de sodium sous l'influence de la chaleur. La teinte passe du rouge au violet et inversement. L'acide nitrique provoque une oxydation du sel sodique pour donner 1.2-nitro-malonyl-3.5-dioxo-4-nitropyrazolidine (IV) appelée l'acide *diliturazolique*. Cet acide donne des sels très caractéristiques, bien cristallisés, et difficilement solubles. L'action de l'hydrosulfite de sodium sur l'acide violurazolique conduit d'abord à l'acide thionurazolique correspondant, puis à 1.2-amino-malonyl-3.5-dioxo-4-aminopyrazolidine (VI) que les auteurs nomment « Uramilazole ». Enfin par l'action de cyanate de potassium on obtient le sel potassique de l'acide pseudo-uréidazolique correspondant (VII) à l'acide pseudo-urique. Par chauffage de ce sel jusqu'à 150° on arrive à la fermeture de deux chaînes latérales (VIII).

I. Acides violurazolique, uramilazole, acide uréidazolique.

Les propriétés thérapeutiques accentuées des dérivés de l'acide barbiturique et du groupe de pyrazolone, nous ont incités aux recherches des composés, qui auraient possédé les traits caractéristiques de ces deux groupes, et renfermé dans leurs noyaux les fonctions -NH-NH- et -CO-CH₂-CO-.

Ce fut von Rothenburg (1), qui tenta le premier d'obtenir le pentamalonylhydrazide. Cependant les produits obtenus par cet auteur se sont montrés comme mélange de plusieurs composés (2).

(5) SAVARD, Thèse de doctorat, Lyon 1926, p. 80.

(1) R. v. ROTHENBURG, *Journ.*, t. 51, p. 76: *Ber.*, 28, Ref. 158.

(2) Un de nous a exécuté un travail spécial sur les produits décrits par v. ROTHENBURG.

Les recherches de v. Bülow (3) étaient également dirigées en vue d'obtention du cyclomalonylhydrazide. Ce savant a tenté d'obtenir ce corps en faisant agir l'acide acétique sur le malonyldihydrazide. Mais le composé décrit par ce chimiste diffère tellement de l'imidocyclomalonylhydrazide obtenu à l'état cristallin par B. Hepner et S. Fajersztejn (4), que nous étions amenés à conclure, qu'il est d'une constitution différente.

En faisant réagir la soude sur le dihydrazide de l'acide malonique (I) nous avons constaté, que suivant la concentration de la soude mise en réaction, et les conditions dans lesquelles la réaction est conduite, on obtient une série de produits qui diffèrent par leur solubilité dans l'eau. Les autres différences observées sont dues à l'état de polymérisation. Les corps semblables prennent naissance lorsqu'on fait agir l'acide monochloracétique sur le malonyldihydrazide, de même que par chauffage prolongé à 105-110° du produit de réaction obtenu lui-même à partir de l'acide malonique et d'hydrate de l'hydrazine.

Ces combinaisons montrent une ressemblance avec les produits de von Bülow et présentent des sérieuses difficultés à l'analyse. Jusqu'à maintenant on n'est pas arrivé à établir leur constitution d'une façon sûre. Les travaux continués par nous incitent à supposer que ces combinaisons présentent les différents degrés de polymérisation du groupe essentiel malonylhydrazinique. Le corps cité dans ce travail et appelé par nous α -hydrazomalonide, appartient vraisemblablement au plus simple représentant de cette catégorie. Si on prend en considération qu'il accuse la présence des fonctions énoliques ainsi que le groupe $-NH-CO-$, de même que de nombreuses analogies avec les acides aminés (sels de Cu, réaction avec KCNO, formation du noyau dicétopyrazolidinique), il faut croire que cette combinaison possède la constitution figurée sous II.

Tous les corps cités plus haut soumis à l'action de nitrite de soude en milieu acétique forment de jolis cristaux magnifiquement colorés du composé isonitrosé (III). Ces sels par leur coloration et autres propriétés (p. ex. enfoncement réversible de la coloration sous l'influence de la chaleur) rappellent étrangement les sels de l'acide violurique; comme dérivé du pyrazole et en raison de cette ressemblance nous l'avons nommé sel de l'acide *violurazolique*.

L'acide correspondant, qui serait 1.2-isonitroso-malonyl-3.5-dicéto-4-isonitroso-pyrazolidine, n'a pas pu être obtenu à l'état libre. Nous avons obtenu, par contre, toute une série de ces sels à l'état cristallin.

De cette façon nous avons obtenu des composés appartenant au groupe de malonyldioxypyrazolidine, dont le seul représentant connu était la 1.2-diéthylmalonyl-4-diéthyl-3.5-dioxypyrazolidine obtenue par M. Freund et K. Fleischer (5).

Le sel sodique de l'acide violurazolique s'oxyde sous l'influence de l'acide nitrique pour donner le sel de sodium de l'acide dilitura-

(3) BÜLOW et BOZENHARDT, *Ber.*, 1909, 42, 4785.

(4) B. HEPNER et S. FAJERSZTEJN, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1937, 4, 854.

(5) M. FREUND et K. FLEISCHER, *Ann.*, 1911, 379, 27-36; *C.* 1911, 1, 893.

zologique. Cela marque une analogie avec l'acide violurique. Les sels de l'acide diliturazologique sont difficilement solubles dans l'eau et présentent un caractère de corps explosifs (surtout le sel d'argent). Cependant ils sont assez stables sur les variations de température, jusqu'à 100°.

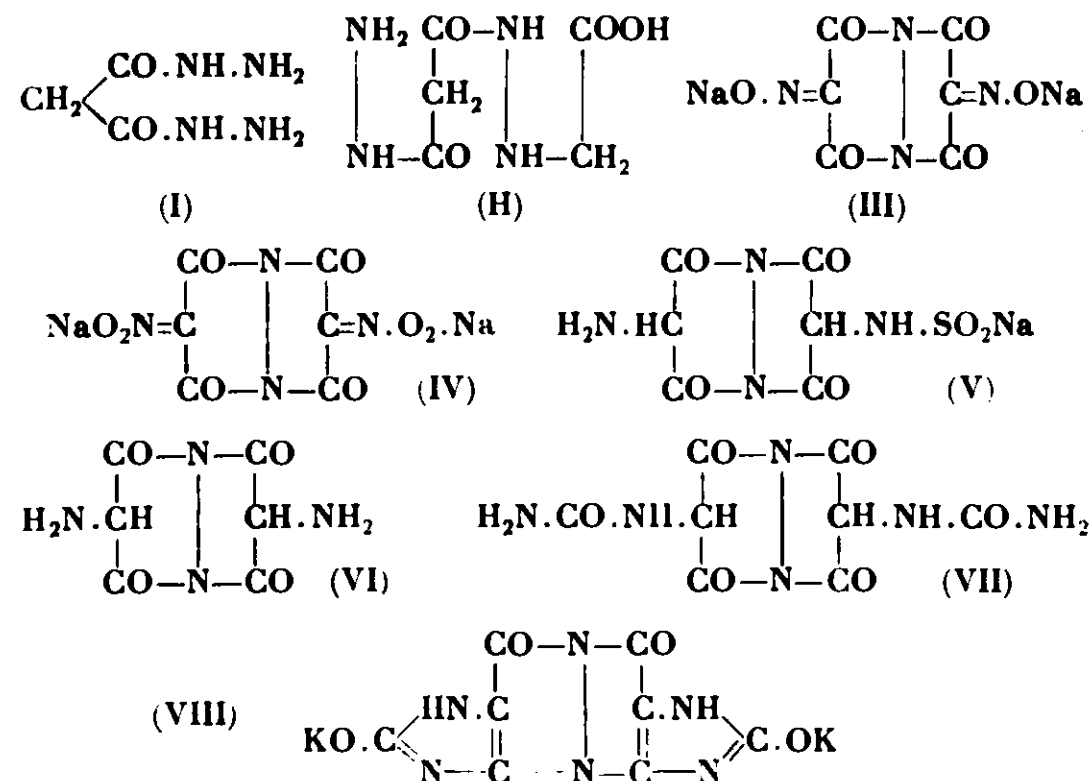
Egalement à partir du sel de sodium sur lequel on fait agir l'hydrosulfite de soude (méthode décrite par un de nous) (6) on obtient un produit de réduction qui est le sel de sodium de l'acide tionurazologique (V). L'action des acides minéraux sur cet acide conduit à l'uramilazole (VI) corps analogue à l'uramile.

L'uramilazole, chauffé avec le cyanate de potasse, donne naissance à un dérivé potassique d'une combinaison (VII), qui possède toutes les caractéristiques semblables à l'acide pseudo-urique.

En raison de cette ressemblance nous l'avons appelé l'acide pseudo-uréidazologique. Le sel potassique de cet acide sous l'influence de la chaleur perd deux molécules d'eau d'où résulte la fermeture de deux chaînes et formation d'un sel potassique de l'acide uréidazologique (VIII) d'une façon tout à fait analogue comme cela a lieu lorsqu'on passe de l'acide pseudourique à l'acide urique.

Tous ces corps, d'une constitution très curieuse, jettent une lumière sur la constitution des hydrazoacides et leurs dérivés. D'autre part ils ouvrent un groupe jusqu'à maintenant peu connu des malonylo-dioxy-pyrazolidines. Les propriétés de ces corps peuvent présenter un intérêt du point de vue : théorique, analytique et technique.

Tableau des formules.



(6) B. HEPNER et S. FRENKENBERG, *Helv.*, XV, 1932, 1

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. *Malonyldihydrazide*. $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$

On mélange 160 g. de malonate d'éthyle avec 100 g. d'hydrate d'hydrazine à cent pour cent dans un ballon placé sous un réfrigérant ascendant. La condensation se fait facilement lorsqu'on mélange par un faible mouvement les deux couches. La réaction est exothermique et pour cela il faut quelquefois refroidir le ballon extérieurement. Le contenu du ballon se prend alors en masse blanche cristallisée qu'on divise après le refroidissement avec précaution. On la place ensuite sur l'essoreuse pour la séparer de l'alcool formé au cours de la réaction, lave avec une petite quantité d'éther et sèche. Le produit obtenu est suffisamment pur pour être employé pour les recherches ultérieures. P. F. 153-154°. Le rendement est théorique.

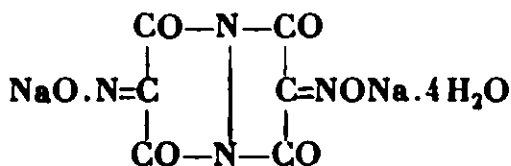
2. *α-Hydrazomalonide*.

On dissout 132 g. de malonyldihydrazide dans 400 cm³ de soude aqueuse à 10 0/0 refroidie. La solution limpide obtenue est acidifiée lentement et avec précaution par l'acide acétique pour éviter tout échauffement jusqu'à la réaction faiblement acide au tournesol. Au bout de 6-12 heures apparaît un précipité blanc, qu'on recueille sur l'essoreuse, lave avec des petites quantités de méthanol, et d'éther. Au bout de plusieurs jours les eaux-mères laissent déposer une nouvelle quantité de α-hydrazomalonide qu'on purifie comme plus haut. Le produit est recristallisé d'une faible quantité d'eau chaude. Rendement 102-116 g.

Après une double recristallisation d'eau chaude on le sèche dans un exiccateur sur l'acide sulfurique concentré. C'est un corps qui se présente sous la forme d'une poudre blanche amorphe fondant avec décomposition vers 230°. Bien soluble dans l'eau chaude et dans l'acide acétique chaud. Soluble à froid dans les alcalis. La solution aqueuse donne une coloration rouge avec le chlorure ferrique ce qui prouve qu'il renferme des groupes énoliques (voir K. H. Meyer, *Ber.*, 1912, 45, 2843).

Elle réduit également les sels d'argent pour donner un miroir, elle réduit aussi la liqueur de Fehling, une solution du sublimé est également réduite, ce qui prouve la présence des fonctions hydraziniques. La même solution aqueuse donne une coloration rouge avec le parachinone. Une courte ébullition avec l'acide acétique glacial transforme le malonyldihydrazide en une combinaison insoluble dans l'eau. L'acide nitreux en milieu acétique donne une poudre cristalline rouge.

Analyse.	Trouvé	C 31,23, 31,28	H 5,16, 5,09	N 29,51 29,74
	Calculé	31,57	5,26	29,47

3. *Sel de sodium de l'acide violurazolique :*

20 g. de α -hydrazomalonide sont dissous dans l'eau chaude. A cette solution on additionne 20 cm³ d'une solution saturée de NaNO₂. Le mélange qui se colore en rouge clair est maintenu à une température de 50° afin d'éviter un dépôt de cristaux. D'autre part on prépare 50 cm³ d'acide acétique à 80 0/0, qu'on refroidit à T 5° extérieurement par la glace. On introduit alors par faibles portions le mélange de nitrite de soude et de α -hydrazomalonide ayant soin de ne pas dépasser une température de 40°. Pendant la durée de réaction il est nécessaire de mélanger énergiquement la solution. Il se forme alors un précipité cristallin qu'on filtre et lave à l'alcool méthylique et à l'éther ensuite. On recristallise le produit d'une solution aqueuse d'acétate de soude à 2,5 0/0. Nous séchons ensuite le produit sur le buvard. Le rendement varie entre 10-12 g.

Ce sont des cristaux colorés en rouge violet, solubles dans l'eau et les alcalis. Insolubles dans la plupart des solvants organiques. Si on chauffe légèrement les cristaux la teinte passe au violet sombre. Après le refroidissement la coloration primitive apparaît. Les solutions aqueuses concentrées déposent une variété violet sombre. La substance chauffée énergiquement se décompose avec violence, formant une onde explosive ce qui rend difficile l'analyse. Les solutions aqueuses se décomposent sous l'influence des acides minéraux forts et se décolorent.

Analyse.	Trouvé	C 21,48	H 2,43	N 16,37	Na 13,54
	Calculé	21,05	2,34	16,37	13,45

4. *Sel de potassium de l'acide violurazolique. C₆O₆N₄K₂ · 1/2 H₂O.*

A une solution concentrée du sel sodique de l'acide violurazolique on additionne une quantité calculée d'une solution aqueuse d'acétate de potasse. Il se dépose une masse cristalline d'une couleur vert bleuâtre foncé qui est le sel potassique très difficilement soluble dans l'eau. On le sépare par simple filtration, lave au méthanol et à l'éther ensuite. Le produit est recristallisé d'une solution aqueuse d'acétate de potasse à 2,5 0/0. Le produit est séché sur buvard. Rendement presque théorique. En employant le nitrile de potasse dans la réaction décrite plus haut, on peut obtenir directement le sel de potassium.

Analyse.	Trouvé	N 18,46	K 23,86	Calculé	N 18,6	K 23,01

5. *Autres sels de l'acide violurazolique.*

Les sels des métaux alcalino-terreux et des métaux lourds s'obtiennent par précipitation. Nous avons employé à cet effet les

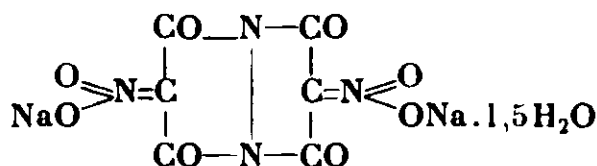
acétates ou les nitrates des métaux correspondants. Ces sels sont généralement difficilement solubles dans l'eau ou tout à fait insolubles.

Nous avons obtenu les sels des métaux suivants :

Sel de	Couleur
Mg.....	Violet
— Ca.....	Rouge-violet
— Ba.....	Rouille claire
— Cu.....	Vert olive
— Pb.....	Jaune-brun
— Hg.....	Rouge-brun
— Ag.....	Cristaux blancs d'un caractère très explosif se colorant en gris sous l'influence de la lumière solaire.

Sel de sodium de l'acide diliturazolique.

Dans 40 g. d'acide nitrique concentré (poids spéc. 1,4) refroidi extérieurement on introduit par petites quantités 20 g. du sel de sodium de l'acide violurazolique de façon à ne pas dépasser la température de 20°. Il faut avoir soin d'agiter énergiquement le mélange. Après l'addition totale on chauffe le mélange sur le bain-marie élevant d'une façon progressive la température jusqu'à 95° et on maintient cette température jusqu'à l'apparition d'une coloration jaune. On refroidit alors le récipient et on dilue avec une double quantité d'eau, après quoi apparaît le produit cherché sous forme de poudre jaune micro-cristalline. On la recueille sur l'es-soreuse, lave avec le méthanol et l'éther. Nous avons recristallisé ce sel d'une quantité 150-200 fois plus grande d'une solution d'acétate de sodium à 0,1 0/0. Rendement 10 g. soit 52 0/0 exigés par la théorie :



C'est une poudre jaune difficilement soluble dans l'eau se décomposant avec violence par la chaleur.

Analyse : Trouvé N 16,96 Na 13,90 Calculé N 17,02 Na 13,06

Sel d'argent. — Si à une solution aqueuse chaude on ajoute une solution à 10 0/0 de NO_3Ag en excès, il se forme lors du refroidissement le sel d'argent, qui se dépose en aiguilles blanches. Le sel d'argent noircit à la lumière. Il se conserve, par contre, très bien dans un récipient en verre opaque à la température normale. Chauffé énergiquement il explose d'une façon très violente.

7. Sel sodique de l'acide thionurazolique et uramilazole.

A une solution d'hydrosulfite de soude saturée à froid (50 cm³) on ajoute 25 g. de sel de sodium de l'acide violurazolique sous une

agitation énergique. Le mélange s'échauffe légèrement et la coloration rouge disparaît. Rappelons que l'addition doit se faire par petites quantités. On chauffe ensuite le récipient qu'on maintient à 90° pendant une courte durée. Pendant le refroidissement lent il se dépose un dépôt cristallin jaune qui est le sel de l'acide thionurazolique. Après filtration et lavage successifs à l'alcool méthylique et l'éther, on le sèche sous vide. La poudre jaune clair renfermant également du soufre est insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques; facilement soluble dans les solutions d'alcalis. Une solution alcaline du sel de sodium de l'acide thionurazolique se colore en bleu verdâtre lorsqu'on la mélange avec la solution du sel de sodium de l'acide phosphotungstique. Lorsqu'on met en suspension dans l'eau le sel de sodium, qu'on chauffe avec l'oxyde de mercure jaune ou Ag_2O , on obtient une belle coloration rouge-cerise.

Analyse : Trouvé N 19,19 Calculé N 19,11

Le sel sodique de l'acide thionurazolique est dissout à froid dans une solution de soude à 5 0/0. On filtre et après filtration on acidifie le filtrat avec l'acide chlorhydrique à 10 0/0. Il se dépose alors l'uramilazole sous forme de belles aiguilles jaunes qui sont recueillies sur l'essoreuse et lavées successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séchées sous vide sur le chlorure de calcium. Le rendement est 56 0/0 exigés par la théorie. C'est une poudre jaune cristalline qui prend une teinte foncée par un séjour prolongé à l'atmosphère, plus rapidement sous l'influence de la chaleur; insoluble dans l'eau et les solvants organiques habituels, facilement soluble dans les alcalis, cyanate de potasse et sulfocyanate de potasse. Les acides précipitent l'uramilazole des solutions alcalines sous forme inchangée. Sa suspension dans l'eau chauffée se teint en rouge. Il ne donne pas de réaction avec les phosphotungstates, ni avec les oxydes d'argent et de mercure. Il donne des dérivés diazoïques, qui se laissent copuler avec les phénols.

Analyse : Trouvé C 29,43; 30,92 H 4,78; 4,38 N 29,11
 Calculé 29,62 4,93 23,04

8. *Sel de potassium de l'acide pseudo-uréidazolique.*

On prépare une solution aqueuse saturée avec 15 g. de cyanate de potasse et on ajoute à cette solution sous agitation continue 10 g. d'uramilazole. On chauffe avec précaution (la solution ne doit pas dégager de vapeurs d'ammoniaque) jusqu'à la dissolution complète. Après refroidissement il se dépose le sel de potassium de l'acide pseudo-uréidazolique, si la concentration était suffisamment grande. Dans le cas d'une concentration plus faible il suffit d'acidifier avec l'acide acétique glacial jusqu'à réaction faiblement acide au tournesol. Le précipité est recristallisé d'eau chaude ou encore mieux d'une solution d'acétate de potasse à 5 0/0. Le rendement est presque théorique. Ce sont des cristaux colorés en

rose clair, facilement solubles dans l'eau, insolubles dans les solvants organiques.

Analyse : Trouvé N 23,21 K 21,11 Calculé N 23,33 K 21,06

9. *Acide pseudo-uréidazolique* $C_6H_8.O_6.N_6.1/2 H_2O$.

On dissout 10 g. du sel de potassium de l'acide pseudo-uréidazolique dans 90 cm³ d'eau. A la solution froide on additionne ClH (poids spéc. 1,12) jusqu'à réaction franchement acide au rouge Congo. La solution acide est concentrée sur le bain-marie. Après le refroidissement il se dépose le produit cherché, qu'on recristallise de l'eau. Cette cristallisation doit être faite d'une façon très soigneuse et s'il y a besoin être répétée jusqu'à ce que les eaux-mères n'accusent plus la présence de potassium à la flamme. Le rendement est celui de 61 0/0 exigé par la théorie, soit 5 g. C'est une poudre blanche cristalline soluble dans l'eau (1 : 12), alcalis; insoluble dans tous les solvants organiques habituels. Sa solution alcaline se colore par addition d'une solution de phosphotungstate de sodium en bleu marine.

10. *Sel de potassium de l'acide uréidazolique* :



10 g. du sel de potassium de l'acide pseudo-uréidazolique, séché ultérieurement à 100-105° sont chauffés à 150° jusqu'au poids constant. Il s'effectue alors la perte de deux molécules d'eau suivant l'équation :



Le produit obtenu est recristallisé d'une solution aqueuse d'acétate de potasse à 5 0/0, à laquelle on ajoute un peu du noir animal. Ce sont des cristaux faiblement colorés en rouge clair, sous forme d'agréats rayonneux.

Lorsqu'on acidifie avec ClH à 10 0/0 la solution aqueuse du sel de potassium de l'acide uréidazolique et ajoute quelques cm³ d'une solution de 10 0/0 de phospho-tungstate de soude, après l'alcalinisation par la soude à 10 0/0 il apparaît une coloration bleue. Cette teinte n'est pas stable et disparaît au bout d'un certain temps contrairement à la réaction avec l'acide pseudo-uréidazolique.

Analyse : Trouvé N 23,16 K 20,80 Calculé N 23,05 K 21,4

(Varsovie. Laboratoire Chimique des D^r HEPNERS, frères.)

**N° 120. — Sur les silicotungstates du tropanol
et de quelques-uns de ses dérivés;
par René HAZARD.**

(24.3.1939.)

1° Solubilité des silicotungstates de tropanol et de ses dérivés.

Le tropanol donne un silicotungstate assez soluble dans l'eau. Le passage du tropanol à son isomère le pseudotropanol, sa déuéthylation à l'azote (tropigénine) et sa transformation en ecgonine donnent des composés dont le silicotungstate est plus soluble que celui de tropanol.

Au contraire, son oxydation (tropanone), son estérification (surtout par les acides organiques) et son aminoxydation (N-oxytropanol) conduisent à des composés dont le silicotungstate est plus insoluble que celui de tropanol.

Dans la série étudiée, les silicotungstates cristallisés sont relativement solubles, alors que ceux qui sont amorphes le sont beaucoup moins.

2° Transformations subies par les silicotungstates de pseudotropanol, de tropanone, et d'ecgonine. — Alors que les autres silicotungstates de la série prennent dès leur formation leur aspect définitif, ceux de pseudotropanol, de tropanone et d'ecgonine, formés à l'état amorphe, subissent, — les conditions du milieu restant inchangées, — des transformations plus ou moins rapides en formes cristallines de stabilité relative ou absolue.

3° Action de l'acide picrique sur les silicotungstates solubles. — Les solutions de silicotungstate de tropanol donnent, dans certaines limites de dilution, un précipité avec l'acide picrique. Celui-ci abaisse de même la limite de solubilité des autres silicotungstates relativement solubles.

Le pouvoir précipitant de l'acide picrique est en relation avec la richesse de ce corps en groupements NO_2 . On le retrouve en effet, mais amoindri, dans quelques molécules organiques qui renferment ce groupement. Le silicotungstate de pseudotropanol montre ici encore une solubilité relative plus grande que celui du tropanol.

Parmi les silicotungstates d'alcaloïdes, celui du tropanol est remarquable par sa solubilité dans l'eau [1]. Cette solubilité se retrouve-t-elle chez l'isomère du tropanol, le pseudotropanol, et d'une manière plus générale les modifications apportées à la formule de ce composé par l'oxydation, l'estérification, etc., entraînent-elles des modifications dans les propriétés physiques (solubilité, forme, etc.) des silicotungstates correspondants?

L'expérience montre qu'il en est bien ainsi : on obtient, suivant les corps étudiés, des silicotungstates plus ou moins solubles et qui présentent l'aspect cristallisé ou amorphe.

Trois des premiers, les silicotungstates de pseudotropanol, de tropanone et d'ecgonine, méritent une mention et ont été l'objet d'études particulières en raison des transformations qu'ils subissent, sans modification du milieu, au sein même de la liqueur dans laquelle ils ont pris naissance.

L'acide picrique ajouté au silicotungstate de tropanol amène la précipitation de celui-ci [2]. La réaction est assez générale et s'étend aux silicotungstates solubles des dérivés du tropanol étudiés ici. On a recherché quel était dans l'acide picrique le groupement qui concourait à diminuer la solubilité des silicotungstates.

Ces trois ordres de recherches seront brièvement exposés ici dans l'ordre dans lequel ils ont été énoncés, c'est-à-dire ;

1° Solubilité des silicotungstates de tropanol et de quelques dérivés du tropanol.

2° Transformations subies par les silicotungstates de pseudo-tropanol, de tropanone et d'ecgonine.

3° Action de l'acide picrique et de quelques dérivés nitrés sur les silicotungstates solubles.

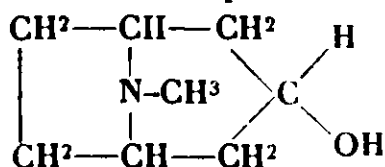
I. — *Solubilité des silicotungstates de tropanol et de quelques dérivés du tropanol.*

Tous les composés essayés ont été mis tout d'abord en solution dans l'eau, après neutralisation préalable par l'acide chlorhydrique quand il s'agissait de la base. La solution neutre obtenue, renfermant par centimètre cube 0,01 g. ou 0,001 g. ou moins suivant les produits étudiés, a été diluée par addition d'une solution renfermant 2 0/0 d'acide chlorhydrique des laboratoires à 35 0/0 de ClH, en quantité suffisante pour obtenir un volume V. Le titre en ClH est important à préciser en raison des variations de solubilité des silicotungstates suivant les conditions d'acidité du milieu. Le titre de 2 0/0 a été choisi d'une façon arbitraire, à la suite des premières expériences faites pour comparer atropine et tropanol, et les résultats obtenus ne sont valables que pour cette concentration en ClH.

On a cherché par dilutions successives jusqu'à un volume V la plus faible concentration pour laquelle on obtient encore immédiatement ou presque immédiatement, au plus tard dans les trois minutes, un louche ou un précipité cristallin par addition à la liqueur de 1 centimètre de solution aqueuse d'acide silicotungstique à 10 0/0 (réactif de G. Bertrand).

C'est là une technique arbitraire : on aurait pu choisir la limite de précipitation au bout d'un temps plus long, car on obtient, même avec des solutions plus étendues que celles qui ont été notées, des précipitations tardives, après quelques heures ou quelques jours. En outre, surtout pour les faibles concentrations, il est souvent difficile d'apprécier un louche léger qui opacifie à peine la liqueur. On n'a donc atteint ici qu'à une précision très relative, et il importe de spécifier que les chiffres indiqués n'ont qu'une valeur approximative.

Les résultats obtenus ont été rassemblés dans le tableau I. On a pris comme base la formule du tropanol :



et séparé les dérivés de la fonction alcool $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ et les dérivés de de la fonction amine N-CH_3 .

Parmi les premiers on trouve : l'isomère du tropanol, c'est-à-dire le pseudotropanol qui ne diffère du précédent que par la position de l'OH dans l'espace $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$; la tropanone, produit d'oxyda-

tion commun aux deux alcools C=O , et la semicarbazone de cette cétone ; puis les esters minéraux ou organiques des deux alcools.

Parmi les dérivés de la fonction amine se trouvent le produit de déméthylation ou tropigénine N-H , et le produit d'oxydation ou N-oxytropanol, O=N-CH_3 .

a) *Dérivés de la fonction alcool.* — On constate que le passage du tropanol à son isomère augmente légèrement la solubilité du silicotungstate. Cette plus grande solubilité relative se retrouve d'ailleurs dans le silicotungstate de l'ester benzoïque du pseudotropanol et d'une manière générale dans tous les dérivés du pseudotropanol. Il existe une autre différence importante entre les deux isomères : c'est la forme des silicotungstates obtenus. Comme on le verra plus loin, celui de tropanol est cristallisé ; celui de pseudotropanol, d'abord amorphe, subit une transformation rapide en aiguilles cristallines.

TABLEAU I.

	Poids moléculaire du produit	Produits	Limite de précipitation	Forme du précité obtenu
Dérivés de la fonction alcool.	141	Tropanol (base).....	1 p. 1.200	Cristallisé.
	141	Pseudotropanol (base).....	1 p. 1.100	Amorphe —> cristallisé.
	139	Tropanone (base).....	1 p. 3.600	Amorphe —> cristallisé.
	198	Semicarbazone de la tropanone.....	1 p. 6.000	Amorphe.
	240	Bromotropane { chlorhydrate.....	1 p. 8.000	Amorphe.
	204	{ base (calculé).....	1 p. 9.500	Amorphe.
	196	Chlorotropane { chlorhydrate.....	1 p. 12.000	Amorphe.
	159,5	{ base (calculé).....	1 p. 14.750	Amorphe.
	281	Benzoyltropanol { chlorhydrate.....	1 p. 65.000	Amorphe.
	245	{ base (calculé).....	1 p. 74.750	Amorphe.
	281	Benzoylpseudotropanol { chlorhydrate.....	1 p. 46.000	Amorphe.
	245	{ base (calculé).....	1 p. 52.400	Amorphe.
Dérivés de la fon- ction amine.	127	Tropigénine (base).....	1 p. 600	Cristallisé.
	193	N-oxytropanol { chlorhydrate.....	1 p. 1.300	Cristallisé.
	157	{ base (calculé).....	1 p. 1.600	Cristallisé.
		Ecgonine (base).....	1 p. 400	Amorphe —> cristallisé.

Limite de précipitation immédiate ou presque immédiate des silicotungstates en milieu chlorhydrique à 20/0.

Toute modification apportée à la fonction alcool a pour résultat de diminuer la solubilité du silicotungstate. La chose est vraie non seulement pour les produits d'oxydation : tropanone (1 p. 3.600) et semicarbazone de celle-ci (1 p. 6.000), mais encore pour les esters. Les silicotungstates des esters d'acides organiques (benzoyltropanol, 1 p. 65.000) sont moins solubles que ceux des esters minéraux (brouotropane, 1 p. 8.000; chlorotropane, 1 p. 12.000). Le silicotungstate du benzoyltropanol est beaucoup plus insoluble (1 p. 65.000) même que celui de l'atropine qui, sous forme de sulfate, en milieu chlorhydrique à 2 p. 100, a comme limite de précipitation immédiate ou presque immédiate 1 p. 12.000 (1).

b) *Dérivés de la fonction amine.* — La déméthylation à l'azote entraîne l'augmentation considérable de la solubilité du silicotungstate (tropigénine 1 p. 600). La fixation d'un atome d'oxygène sur cet azote entraîne au contraire une diminution de la solubilité (N-oxytropanol) [base], 1 pour 1.600 au lieu de 1 p. 1.200 pour le tropanol). Cet effet de l'aminooxydation se retrouve dans l'ester tropique : le silicotungstate du chlorhydrate de génatropine a comme limite de précipitation 1 p. 17.000 (base : calculé 1 p. 19.000), alors que celle du silicotungstate du sulfate d'atropine — on vient de le voir — est de 1 p. 12.000 (base : calculé 14.000).

Ainsi donc l'oxydation et l'estérification de l'OH diminuent la solubilité du silicotungstate de tropanol; sa déméthylation au contraire l'augmente, alors que la fixation d'oxygène sur l'azote la réduit.

Il semble que les silicotungstates deviennent moins solubles à mesure qu'on alourdit la molécule alcaloïdique; mais la chose n'est pas toujours exacte, comme on le voit à la lecture du tableau I.

On remarquera que dans toute cette série les silicotungstates relativement solubles, jusqu'à 1 p. 3.600, sont cristallisés alors que les silicotungstates relativement peu solubles sont amorphes.

Il s'agit ici de la forme définitive des précipités obtenus et telle que le montre le microscope, car on va voir que quelques silicotungstates, nés sous une forme apparemment amorphe, subissent plus ou moins rapidement une transformation en produits cristallisés stables.

II. — Transformations subies par les silicotungstates dans la série du tropanol.

Les silicotungstates étudiés ne prennent pas tous leur forme définitive au moment où ils se précipitent, et trois d'entre eux subissent des modifications de forme importantes.

Le silicotungstate de tropanol, examiné au microscope au moment où il prend naissance, a tout de suite l'aspect définitif de petits cristaux hexagonaux. Lorsqu'on examine de même le silico

(1) Cette limite serait pour la base (déterminée par le calcul) d'environ 1 p. 14.000. Ce chiffre est très inférieur à celui que l'on obtient en milieu aqueux, soit 1 p. 40.000 (M. Javillier [4]). Ceci souligne bien l'influence de l'acidité du milieu sur la solubilité des silicotungstates.

tungstate de *pseudotropanol*, on constate que ce corps, qui à l'œil nu a l'apparence d'un précipité cailleboté, a d'abord, au microscope, la forme d'une sorte de sable aux grains assez fins, dans lequel on distingue en assez grande quantité de petits cristaux de forme confuse. Assez rapidement et brusquement, la plupart de ces cristaux s'entourent d'aiguilles cristallines qui, développées dans tous les sens, prennent parfois la forme de houppes, de pommes épineuses, etc. Ces aiguilles s'avancent progressivement dans la masse du sable, séparées de celui-ci par une phase liquide. Leur progression semble assurée par la dissolution des grains, dissolution qui s'accompagne de mouvements dans tous les plans autour de l'aiguille. Les cristaux qui ne s'entourent pas d'aiguilles s'augmentent eux aussi par leur surface en dissolvant les grains autour d'eux. Bientôt, au bout de quelques minutes, tout grain de sable a disparu et il ne reste que les gerbes d'aiguilles et des cristaux de forme difficile à préciser, car enchevêtrés à la manière du sucre candi.

Ainsi donc, alors que le silicotungstate de tropanol prend tout de suite sa forme cristalline définitive, celui de pseudotropanol formé d'abord principalement à l'état amorphe subit assez rapidement une transformation en substance cristallisée.

Lorsque l'on fait du silicotungstate de *tropanone* en solution concentrée, en deçà des limites de précipitation immédiate, on constate à l'œil nu la formation d'un précipité amorphe qui au lieu de rester en suspension comme les précipités amorphes, tombe bientôt au fond du vase.

Lorsqu'on examine au microscope ce silicotungstate au moment où il se forme, on constate qu'il présente lui aussi d'abord l'aspect amorphe d'une sorte de sable. Mais on voit bientôt des aiguilles cristallines brusquement nées dans la préparation se substituer peu à peu au sable qui disparaît. Aux aiguilles se mêlent quelques cristaux. Il semble exister ici encore entre le sable et les aiguilles une phase liquide, mais la transformation de l'une dans l'autre est trop rapide cette fois pour que l'on puisse en étudier et encore moins enregistrer les différentes étapes.

Le silicotungstate d'*ecgonine* subit des transformations analogues, mais sur un rythme qui a permis leur observation précise.

Ce silicotungstate est assez soluble dans l'eau. La limite de précipitation immédiate ou presque immédiate est de 1/400.

Lorsqu'on se place en deçà de cette limite, on obtient un précipité d'apparence amorphe qui après quelques minutes cesse d'être en suspension et se rassemble au fond du tube dans lequel il a pris naissance sous forme d'un précipité d'aspect cristallin.

On a repris au microscope l'étude de ce changement d'aspect en opérant systématiquement de la façon que voici : on ajoute à 1 cm³ d'une solution d'*ecgonine* à 1 0/0 dans l'eau distillée, 1 cm³ de solution à 2 0/0 d'acide chlorhydrique des laboratoires, et 1 cm³ du réactif de G. Bertrand. Une goutte du mélange est aussitôt placée entre lame et lamelle et examinée au microscope. Tout d'abord on ne constate la présence que de sortes de grains de sable très fins. Après quelques minutes, on voit qu'il s'est formé par places, au

milieu du sable dense, opaque, de fines aiguilles cristallines en branches de genêt et aussi quelques petits cristaux hexagonaux. On va assister alors à la transformation progressive du sable et même des cristaux hexagonaux en aiguilles cristallines.

Les aiguilles occupent la partie centrale d'une sorte de plage claire dont la périphérie est bordée par les grains de sable. Une phase liquide sépare les aiguilles des grains (fig. 1).

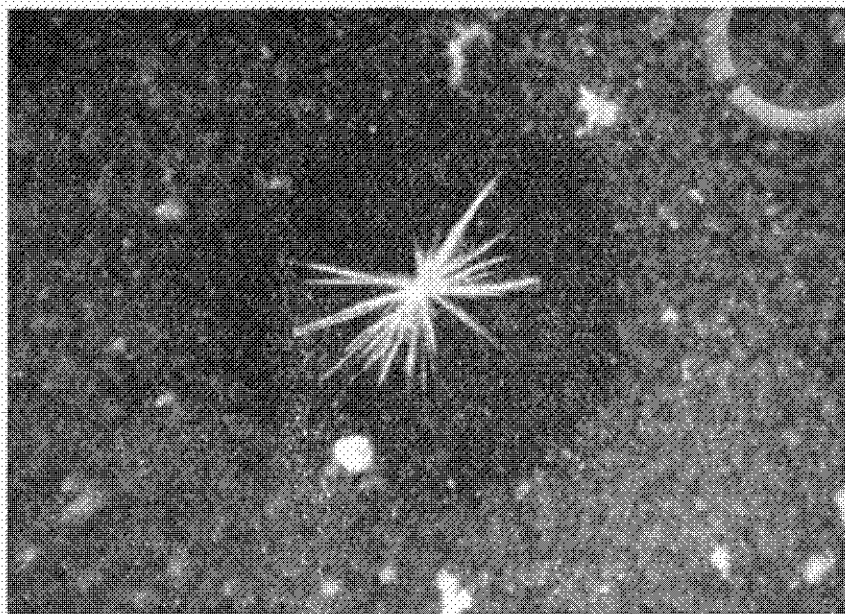


Fig. 1.

On constate au fort grossissement que les aiguilles gagnent peu à peu dans toutes les directions. A leur voisinage et sur tous les plans, les grains se détachent progressivement de la masse et, pris dans une sorte de mouvement brownien, s'approchent des aiguilles, s'amenuisent, puis se dissolvent dans la phase liquide qui semble servir de liquide nourricier aux aiguilles. Celles-ci s'accroissent sans cesse, pénétrant toujours plus avant dans la masse granuleuse qui finalement disparaît. La transformation totale des grains en aiguilles s'opère en 30 à 40 minutes environ.

Grâce à l'aide technique et à l'amabilité du docteur Comandon et de M. P. de Fonbrune, un film a pu être réalisé à l'ultramicroscope que M. le professeur Manguin a bien voulu présenter à l'Académie des Sciences [3]. Ce film, dont nous avons extrait les trois figures ci-jointes, montre bien tous les phénomènes ainsi décrits et notamment la progression des aiguilles dans tous les sens avec une régularité frappante, tandis que les grains s'agitent, puis disparaissent autour d'elles.

Il ne rend pas cependant, tels que l'œil les voit à l'ultramicroscope, les jeux de la lumière sur les aiguilles qui, formées sur plusieurs plans, donnent les phénomènes de réfraction et de coloration des lames minces. Mais il a permis de constater les phénomènes dont sont le siège les cristaux hexagonaux dont on a signalé la formation ci-dessus.

Ces cristaux, lorsqu'ils sont inclus dans la masse des grains de sable, font d'abord comme les aiguilles en ce sens qu'entourés d'une plage claire (fig. 2), ils s'accroissent aux dépens du sable,

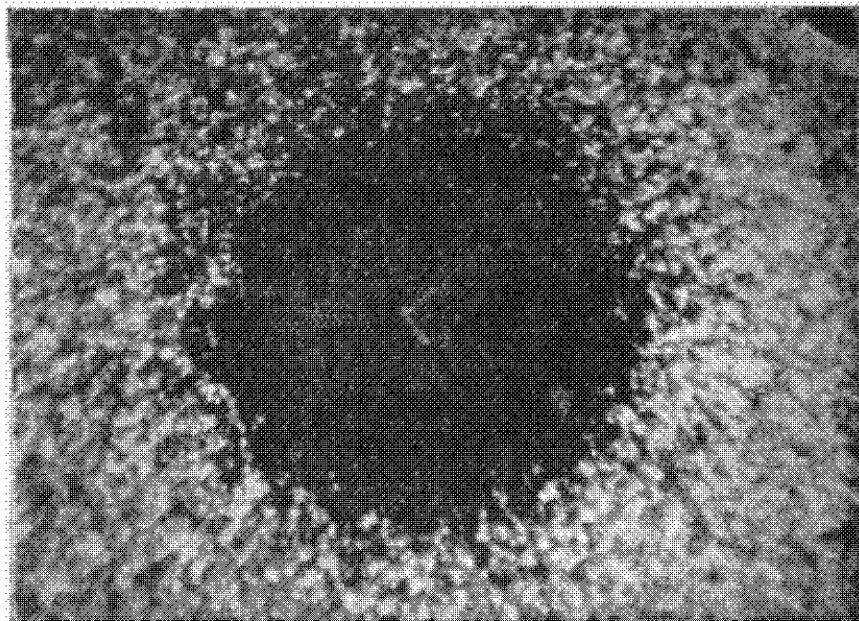


Fig. 2.

mais cette fois le phénomène est beaucoup plus lent. Alors que l'on pourrait penser qu'ils représentent une forme stable du silico-tungstate, on constate qu'ils sont, eux aussi, susceptibles d'être transformés en aiguilles. Lorsqu'une de celles-ci en effet passe à proximité d'un cristal hexagonal, on voit celui-ci subir une destruction progressive (fig. 3) : ses arêtes deviennent d'abord moins

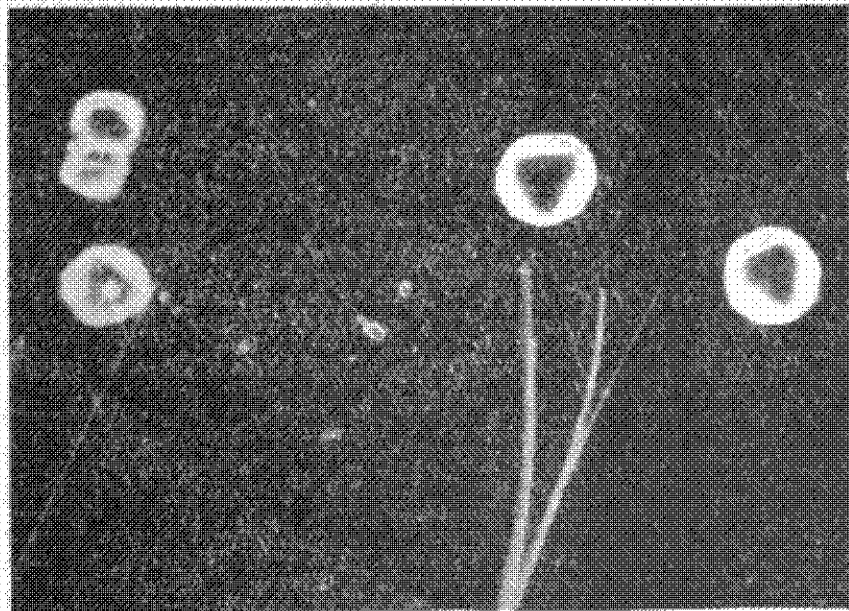


Fig. 3.

nettes, puis on constate qu'il s'opère une véritable dissociation du cristal qui libère les grains élémentaires dont il est formé. Ceux-ci se dissolvent et disparaissent à leur tour, tandis que les grandes aiguilles cristallines continuent à s'accroître.

Il semble donc que même les cristaux hexagonaux ne représentent pas la forme stable du silicotungstate d'ecgonine : seules les aiguilles représentent la forme définitive, née du sable directement ou indirectement, par l'intermédiaire des cristaux hexagonaux.

Il faut souligner encore une fois que toutes ces transformations s'opèrent sans que rien n'ait été changé apparemment aux conditions physicochimiques primitives de formation du silicotungstate, ce qui ne veut pas dire qu'il ne s'opère pas au sein de la liqueur des phénomènes physicochimiques qui pourraient expliquer ces transformations. C'est ainsi que l'on peut penser que l'aiguille en se formant, appauvrit la solution d'une partie de la substance dissoute. Moins concentrée, cette solution peut alors dissoudre les grains dont les mouvements correspondraient à une chute dans le liquide qui va les transformer en phase liquide. Il se ferait en somme successivement trois composés de stabilité croissante : sable amorphe, cristaux hexagonaux, aiguilles.

Dans la série étudiée, deux autres silicotungstates prennent tout de suite et gardent la forme cristallisée : ce sont ceux de tropigénine et de N-oxytropanol. Tous les autres se forment et restent amorphes.

Il faut remarquer que la précipitation par l'acide silicotungstique apporte un moyen supplémentaire de différenciation des deux isomères tropanol et pseudotropanol, non pas sans doute par les limites de solubilité qui restent assez voisines, mais par l'aspect du composé obtenu dans l'un et l'autre cas.

III. — *Action de l'acide picrique sur les silicotungstates solubles.*

1° Si dans la liqueur qui renferme du tropanol assez dilué, — dans certaines limites comme on va le voir, — pour que l'on n'obtienne pas de précipité par addition de réactif de G. Bertrand, on fait tomber quelques gouttes d'une solution aqueuse saturée d'acide picrique purifié, on obtient immédiatement un précipité cristallin, dense, coloré en jaune, mais que les lavages ménagés rendent incolore. Ce précipité se présente au microscope sous l'aspect d'hexagones qui ressemblent à ceux du silicotungstate de tropanol.

Quelle est sa nature ? Lavé avec la solution d'ClH à 2 0/0 et séché, il donne un résidu à la calcination : il ne s'agit donc pas d'un picrate de tropanol. Le résidu est fait d'acide silicotungstique, comme dans le cas du silicotungstate de tropanol, mais ce n'est pas ce composé pur que l'on obtient en présence d'acide picrique. Au cours de deux essais, le précipité obtenu a donné pour 100 g. de substance sèche un résidu de 76,9 g. et 77,2 g. Dans les mêmes conditions, le silicotungstate de tropanol a donné 82 et 83 0/0 de

résidu (1). On peut penser que l'acide picrique ajouté au silicotungstate resté en solution forme avec ce sel quelque combinaison moins soluble. Quelle que soit la nature exacte du composé formé, il permet de reculer la limite de précipitation immédiate ou presque immédiate du tropanol de 1 p. 1.200 à 1 p. 2.800. On peut obtenir encore une précipitation, très tardive il est vrai, dans des solutions de tropanol à 1 p. 3.700

Si l'on se place en deçà de la limite de précipitation du silicotungstate de tropanol et que l'on sépare par filtration le précipité de la liqueur, l'addition d'acide picrique à celle-ci amène la formation d'un précipité qui se présente au microscope sous l'aspect d'hexagones, non identiques à ceux du silicotungstate de tropanol, bien qu'ils appartiennent peut-être au même système.

Ce précipité lavé et séché a donné à la calcination dans deux opérations 75,3 et 77,1 de résidu. On peut penser qu'il s'agit ici encore d'une combinaison d'acide picrique et de silicotungstate de tropanol moins soluble que celui-ci.

L'action de l'acide picrique permet de différencier les deux isomères d'après la solubilité et la forme des précipités obtenus. La limite de précipitation en trois minutes du pseudotropanol par le réactif de Bertrand additionné d'acide picrique est de 1 p. 2.550; celle du tropanol, on l'a vu ci-dessus, est de 1 p. 2.800.

Si l'on ajoute, à 1 cm³ d'une solution à 1 0/0 de l'un et de l'autre isomère, 20 cm³ de solution d'acide chlorhydrique à 2 0/0, puis 1 cm³ de réactif de Bertrand et quelques gouttes de solution saturée d'acide picrique, on obtient dans les deux cas une formation assez rapide de cristaux. Dans le cas du tropanol, ce sont des lamelles transparentes de forme irrégulièrement hexagonale et de petits cristaux denses rassemblés en amas; dans le cas du pseudotropanol, il se fait des cristaux denses présentant des macles.

Si, toutes choses égales d'ailleurs, on porte le volume de la solution d'acide chlorhydrique à 30 cm³, on obtient après quelques minutes dans le cas du tropanol des lamelles hexagonales plus ou moins régulières et de petits cristaux d'apparence hexagonale, tandis que l'on n'obtient aucune précipitation même après un temps prolongé dans le cas du pseudotropanol.

2° L'acide picrique possède-t-il la propriété de favoriser la précipitation d'autres silicotungstates dans la série étudiée?

Son action semble être en effet assez générale.

Dans les liqueurs où l'acide silicotungstique seul n'a rien donné et dans certaines limites de dilution, l'acide picrique ajouté à la liqueur donne un précipité immédiat dans le cas du pseudotropanol, de la tropanone, du bromotropane, du chlorotropane, de la tropigénine, du N-oxytropanol et de l'ecgonine. On n'a rien obtenu dans le cas de la semicarbazone ni des benzoyltropanol et benzoylpseudotropanol.

Dans le cas de ces deux derniers composés, on comprend que

(1) Les écarts observés dans ces dosages proviennent sans doute des irrégularités du lavage du précipité initial, rendu difficile par sa solubilité.

l'acide picrique ne donne rien en raison de l'insolubilité déjà considérable des silicotungstates de ces corps que l'acide picrique ne peut guère augmenter.

Dans le cas des autres produits, l'aspect microscopique du composé obtenu diffère de celui du silicotungstate : dans le cas de l'ecgonine par exemple, il est formé de sortes de petites pommes épineuses. Calciné, il donne 75 0/0 d'acide silicotungstique, alors que le silicotungstate lui-même en donne 78,3 0/0.

Quelle que soit ici encore la nature intime du composé obtenu, on peut par l'addition d'acide picrique reculer la limite de précipitation du silicotungstate. Avec l'acide silicotungstique seul, l'ecgonine ne donne plus de précipité immédiat à partir de 1 p. 400. Par addition d'acide picrique, on obtient un précipité immédiat à 1 p. 600 et tardif à 1 p. 1.000.

La tropanone ne donne plus de précipitation immédiate avec l'acide silicotungstique pour des concentrations voisines de 1 p. 3.600. Par addition d'acide picrique à la liqueur, on obtient encore dans les solutions à 1 p. 40.000 un louche, puis un précipité cristallin.

De même lorsque l'on est resté en deçà des limites de précipitation directe du silicotungstate, l'acide picrique ajouté à la liqueur séparée par filtration a donné un précipité dans les mêmes cas que ci-dessus (semicarbazone de la tropanone inclusivement).

On peut penser — et l'exemple de la pseudopelletiérine [1] incite à le faire — que d'une manière générale l'acide picrique pourrait amener la précipitation des silicotungstates relativement solubles de certains alcaloïdes, ce qui amènerait à l'emploi systématique d'un réactif de G. Bertrand additionné d'acide picrique à saturation.

3° L'insolubilisation relative des silicotungstates solubles par l'acide picrique peut-elle être réalisée par des composés voisins de celui-ci ? et dans l'affirmative, quel est le rapport qui lie cette propriété et la constitution chimique du composé ?

Notre étude, bornée à quelques substances, montre que c'est la présence d'un groupement NO_2 fixé sur une molécule organique qui entraîne la précipitation des silicotungstates de tropanol et de pseudotropanol.

Si, à une solution aqueuse de silicotungstate de tropanol ou de pseudotropanol, on ajoute quelques gouttes d'une solution aqueuse saturée de dinitrophénol-1.2.4, on obtient dans certaines limites de dilution un précipité cristallin, d'autant moins abondant que la liqueur est plus diluée. A la limite extrême de précipitation immédiate ou presque immédiate, en moins de trois minutes, indiquée dans le tableau II ci-contre (1 p. 1.800), on n'obtient plus que quelques cristaux. La solubilité du dinitrophénol dans l'eau étant faible, on peut remplacer sa solution aqueuse par quelques gouttes de sa solution étherée. La quantité plus grande de réactif précipitant que l'on peut ainsi mettre en œuvre permet de reculer plus loin la limite de précipitation du silicotungstate (1 p. 2.600). Il faut se garder de mettre un excès d'éther, qui dissout les silicotungstates de tropanol et de pseudotropanol. On remarquera qu'ici encore le

pseudotropanol, comme dans toutes les conditions où on l'a étudié, donne des composés plus solubles que le tropanol.

Le passage du trinitrophénol au dinitrophénol diminue déjà le pouvoir précipitant de la molécule nitrée. Le fait que l'aldéhyde méta-nitrobenzoïque (ou l'aldéhyde paranitrobenzoïque qui donne sensiblement les mêmes résultats) est capable, mais dans une mesure plus faible, de donner un précipité lorsqu'on additionne la solution des silicotungstates de tropanol et de pseudotropanol de quelques gouttes de sa solution aqueuse, ou mieux de sa solution étherée, montre tout ensemble que la fonction phénol ne joue pas de rôle appréciable et que le pouvoir précipitant est lié à la présence et au nombre des groupements NO_2 .

Il semble que ce groupement doive être de préférence fixé sur une molécule organique et de la série cyclique. La trinitrine diminue à peine la solubilité des deux silicotungstates et tout spécialement de celui de pseudotropanol.

TABLEAU II.

	Tropanol	Pseudotropanol
Silicotungstate seul.....	1 p. 1.200	1 p. 1.100
+ ac. picrique.....	1 p. 2.800	1 p. 2.550
+ Dinitrophénol 1-2-4 :		
en sol. aqueuse.....	1 p. 1.800	1 p. 1.450
en sol. étherée.....	1 p. 2.600	1 p. 2.250
+ Aldéhyde métanitrobenzoïque en sol. étherée.....	1 p. 2.400	1 p. 1.900

Limite de précipitation des silicotungstates de tropanol et de pseudotropanol par quelques composés nitrés.

Le pouvoir précipitant du nitrite de sodium est à peine sensible, sinon nul ; celui des nitrates de potassium et d'ammonium est nul.

Tous les précipités obtenus par addition d'un dérivé nitré ou nitreux aux silicotungstates de tropanol et de pseudotropanol ont la forme cristalline. Cette forme varie avec les conditions de formation du précipité. Quand cette formation est rapide, les cristaux se présentent sous forme de petits hexagones parfois groupés en pommes épineuses. Parfois (dans le cas du silicotungstate de pseudotropanol précipité par le dinitrophénol), les cristaux semblent formés de l'assemblage de petits hexagones élémentaires.

Quand la formation est plus lente, les cristaux hexagonaux sont plus épais, plus denses ; ou bien il se fait de longues lamelles minces de forme hexagonale très allongée, ou des lames épaisses formées par superposition de lames minces.

La forme des cristaux observés peut parfois s'écarter notablement de celles qui viennent d'être décrites. Elle varie trop considérablement suivant les conditions de formation du précipité pour qu'il soit facile de trouver dans cette forme de nouveaux éléments de différenciation entre le tropanol et le pseudotropanol comme on pouvait l'espérer.

Du point de vue physico-chimique, ces deux composés se différencient surtout par la forme de leur silicotungstate et la solubilité de celui-ci, soit quand il se forme seul, soit quand on l'additionne de produits nitrés ou nitreux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) R. HAZARD. Atropine et tropine. Le silicotungstate de tropine, *J. Pharm. Chim.* (8), 1926, 3, 5.

(2) R. HAZARD. Action de l'acide picrique sur le silicotungstate de tropine (tropanol); réaction permettant de déceler et de suivre l'hydrolyse de l'atropine, *J. Pharm. Chim.* (8), 1928, 7, 255.

(3) R. HAZARD, J. COMANDON et P. DE FONERNE. Cristallisation du silicotungstate d'ecgonine (Enregistrement cinématographique), *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 205, 922.

(4) M. JAVILLIER. Sur les silicotungstates de conicine, de spartéine et d'atropine, *Bull. Se. Pharm.*, 1910, 17, 315.

**N° 121. — Sur la solubilité du carbonate de calcium
dans les solutions de sels ammoniacaux;
par Guy EMSCHWILLER et Gaston CHARLOT.**

(28 3.1939.)

De l'étude à la fois théorique et expérimentale exposée dans le présent mémoire, il résulte que l'augmentation de la solubilité du carbonate de calcium en présence de sels ammoniacaux est due pour une part prépondérante aux *phénomènes d'hydrolyse* et pour une part plus faible à un *effet de sel*. On peut saisir l'importance relative de ces deux facteurs en retenant que la solubilité du carbonate de calcium, à la température de 18° environ, qui serait de 12,4 mg par litre dans l'eau pure, se trouve portée à 38 mg par suite de l'*effet de sel* et à 876 mg par suite de l'*hydrolyse* dans une solution 2 N de chlorure d'ammonium. L'influence du *pH* sur la solubilité du carbonate de calcium a également été précisée.

Historique.

1. On a beaucoup écrit sur la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau et les solutions salines; nous ne ferons pas ici l'historique complet de cette question qui intéresse des domaines multiples de la chimie, chimie agricole, chimie biologique, chimie analytique, chimie industrielle. Nous ne traiterons que de la solubilité dans les solutions des sels ammoniacaux, qui se rattache au problème général des variations de solubilité des sels peu solubles d'acides faibles. Nous avons exposé déjà les résultats essentiels de notre étude (1); nous croyons devoir y revenir plus en détail, car on trouve dans la littérature des interprétations inexactes et des recueils de constantes physiques reproduisent de prétendues constantes dépourvues de signification.

Il faut rappeler d'abord que la solubilité du carbonate de calcium (sous forme de calcite, la seule que nous considérerons ici) dans l'eau a elle-même été l'objet de données contradictoires. La raison principale en est que de nombreux expérimentateurs n'ont pas da

prendre toujours toutes les précautions pour opérer avec de l'eau rigoureusement exempte d'anhydride carbonique ou pour éviter le départ éventuel de l'anhydride carbonique susceptible d'être formé par hydrolyse du carbonate de calcium. John Johnston (2) a insisté sur la difficulté de définir la solubilité du carbonate de calcium par suite d'échanges possibles d'anhydride carbonique entre la solution et l'atmosphère. Néanmoins on doit pouvoir déterminer la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure exempte d'anhydride carbonique en évitant pratiquement tout échange appréciable avec l'atmosphère. Nous faisons confiance à la valeur donnée par Th. Schlöesing (3), savoir 13,1 mg de carbonate de calcium par litre d'eau pure à 16°; elle est à peu près corroborée par les déterminations de conductivité électrique qui ont permis à Kohlrausch et Rose (4) de calculer une solubilité de 13 mg par litre à 18°. Les valeurs supérieures publiées depuis par divers auteurs, allant jusqu'à 70 mg de carbonate de calcium par litre, sont vraisemblablement trop fortes. Du reste Schlöesing indique une solubilité de 74,6 mg par litre à 16° quand on opère dans une atmosphère d'air renfermant de l'anhydride carbonique sous la pression partielle normale de 0,00054 atmosphère.

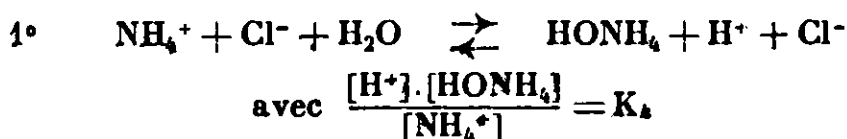
On doit à Arthur Rindell (5) des déterminations sur la solubilité du carbonate de calcium dans des solutions de sels ammoniacaux à la température de 25°; les résultats de cet auteur sont rassemblés dans le tableau suivant :

Concentration en sel d'ammonium (en millimols/lit.)	Solubilité du carbonate de calcium (en mg par litre) dans le		
	chlorure d'ammonium	nitrate d'ammonium	citrate d'ammonium
1000	677	—	—
500	500,8	526,7	6687
250	372,4	383	3080
125	274,3	277,0	2264
62,5	—	200,4	1492

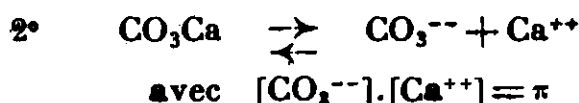
Ainsi la solubilité du carbonate de calcium est considérablement plus grande en présence de sels ammoniacaux; les résultats sont sensiblement les mêmes dans les solutions du nitrate et du chlorure mais beaucoup plus élevés dans les solutions de citrate, ce que Rindell attribua à la formation d'anions complexes entre le calcium et les ions citriques. Mais, pour expliquer l'augmentation de solubilité en présence de sels ammoniacaux, il se borna à exclure toute possibilité d'interprétation par la formation de sels doubles et à invoquer le phénomène normal d'augmentation de solubilité résultant de la présence d'électrolytes à ion non communs.

2. Il semble que T. Warynski et S. Kourapatwinska (6) aient été les premiers à soupçonner le rôle des phénomènes d'hydrolyse dans l'augmentation de solubilité du carbonate de calcium en présence de sels ammoniacaux. Ils ont considéré que l'hydrolyse du sel d'ammonium produit des ions hydrogène qui viennent déioniser les ions carboniques issus de la dissociation ionique du carbonate de calcium; par suite de cette diminution de la concentration en

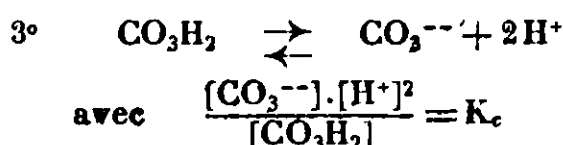
ions carboniques, la concentration en ions calcium doit augmenter conformément à la notion de constance du produit de solubilité de Nernst, donc aussi la solubilité du carbonate de calcium. Partant de ce point de vue, ils ont envisagé les équations et relations d'équilibre suivantes :



les expressions entre crochets désignant les concentrations et K_h la constante d'hydrolyse du chlorure d'ammonium ;



π étant le produit de solubilité du carbonate de calcium ;



K_c étant la constante de dissociation de l'acide carbonique ;

4° les auteurs admettent enfin que :

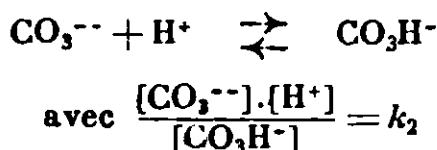
$$[\text{H}^+] = [\text{HONH}_4]$$

et déduisent finalement la relation qui d'après eux régit l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium, savoir :

$$\frac{[\text{Ca}^{++}].[\text{CO}_3\text{H}_2]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\pi.K_h}{K_c} = \text{constante}$$

A cette façon de raisonner nous devons faire les deux objections suivantes :

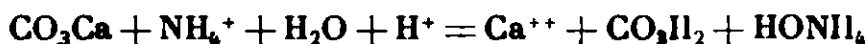
a) La réaction des ions hydrogène sur les ions carboniques produit d'abord des ions bicarboniques qui peuvent ensuite éventuellement fixer à leur tour des ions hydrogène pour donner des molécules carboniques. Un calcul rigoureux doit tenir compte de ces deux possibilités. Si l'une des deux peut être négligée ici, c'est sans aucun doute, comme nous le montrerons plus loin, la deuxième et non la première, de telle sorte que la troisième équation qu'il aurait fallu envisager est :



k_2 étant la deuxième constante d'acidité de l'acide carbonique.

b) Mais surtout la quatrième relation est inadmissible. Il n'est pas permis d'admettre que la concentration en ammoniacque est égale à la concentration en ions hydrogène, parce qu'elle est en fait considérablement supérieure, plus de 20.000 fois comme il ressort de nos déterminations. Sans doute est-il exact de considérer que l'hydrolyse du sel d'ammonium produit, conformément à la première équation, des quantités équivalentes de molécules d'ammoniacque et d'ions hydrogène, mais il ne faut pas oublier que les ions hydrogène ainsi produits disparaissent par suite de leur réaction sur les ions carboniques, tandis que les molécules d'ammoniacque subsistent. Finalement la solution renferme moins d'ions hydrogène que l'eau pure; nous avons reconnu que le p_H d'une solution saturée de carbonate de calcium dans du chlorure d'ammonium normal est 7,55, tandis que le p_H d'une solution normale de chlorure d'ammonium est de l'ordre de 4,6.

3. Un calcul analogue, avec les mêmes erreurs, a été refait en 1933 par Guyer et Schütze (7). Les mêmes considérations que celles des auteurs précédents les ont conduits à poser comme équation globale de réaction de dissolution du carbonate de calcium par les solutions de chlorure d'ammonium :



avec la relation d'équilibre :

$$\frac{[\text{Ca}^{++}].[\text{CO}_2\text{H}_2].[\text{HONH}_4]}{[\text{CO}_3\text{Ca}].[\text{NH}_4^+].[\text{H}_2\text{O}].[\text{H}^+]} = K$$

les auteurs tenant compte de la concentration en eau parce qu'opérant avec des solutions salines concentrées. Mais il est bien certain que l'équation ci-dessus n'a pas de sens défini; les seuls constituants indépendants de la réaction sont en effet l'eau, le carbonate de calcium et le sel d'ammonium (ou, si l'on veut, les ions ammonium); seuls donc ils doivent figurer comme termes du premier membre de la réaction globale.

Admettant eux aussi comme quatrième relation :

$$[\text{H}^+] = [\text{HONH}_4]$$

les auteurs déduisent de la relation d'équilibre une relation simplifiée :

$$\frac{[\text{Ca}^{++}]^2}{[\text{NH}_4^+].[\text{H}_2\text{O}]} = K = \frac{L.K_h}{K_c}$$

K_h et K_c ayant la même signification que ci-dessus, L étant le produit de solubilité du carbonate de calcium. Cette relation entre la solubilité du carbonate de calcium et la concentration en sels ammoniacaux n'est pas établie de façon acceptable.

Nous retiendrons du travail de Guyer et Schütze leurs détermi-

nations de solubilités à différentes températures, résumées dans le tableau qui suit :

[NO ₃ NH ₄] en mol/litre	Solubilité de CO ₃ Ca en mg / litre à				
	25°	40°	60°	80°	95°
0,5	460	540	670	830	930
1	640	720	890	1130	1260
2	820	950	1200	1460	1780
4	1000	1140	1460	1850	2440
6	1030	1180	1560	2010	2620
8	1000	1150	1600	2080	2700
10	900	1100	1570	2060	2720

Il est intéressant de noter que la solubilité du carbonate de calcium dans les solutions des sels ammoniacaux va croissant avec la température, alors qu'au contraire la solubilité dans l'eau diminue quand la température augmente, ainsi qu'il ressort du tableau suivant extrait d'un mémoire de G. L. Frear et John Johnston (2) :

Solubilité de CO₃Ca dans l'eau à différentes températures.

La solubilité à 25° étant prise pour unité

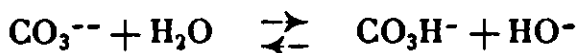
0°	10°	20°	25°	30°	50°
1,8	1,4	1,1	1,0	0,9	0,6

C'est que les réactions d'hydrolyse sont notablement augmentées quand la température s'élève.

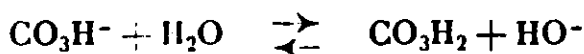
Signalons enfin que Guyer et Schütze ont considéré comme trop fortes les solubilités indiquées par Rindell (ci-dessus rapportées). Rindell avait dosé le calcium dissous par précipitation sous forme de sulfate; Guyer et Schütze opérèrent par titrimétrie de l'oxalate de calcium. Nous avons quant à nous préféré la gravimétrie par calcination de l'oxalate; nos résultats à 18° sont inférieurs à ceux de Rindell à 25°, supérieurs à ceux de Guyer et Schütze à 25°. La solubilité dans les sels ammoniacaux allant croissant avec la température, nos résultats s'accordent mieux avec ceux de Rindell.

*Théorie de la solubilité du carbonate de calcium
dans les solutions d'acides ou de sels ammoniacaux.*

4. Considérons du carbonate de calcium solide en équilibre avec sa solution aqueuse saturée; on peut admettre que dans cette solution le carbonate de calcium est complètement dissocié en ses ions CO₃⁻⁻ et Ca⁺⁺. L'ion carbonique étant un anion d'acide faible, la solution est hydrolysée et à réaction alcaline :



L'ion bicarbonique peut du reste s'hydrolyser à son tour :



Toute acidification de la solution doit provoquer une intensification de cette hydrolyse, donc une diminution de la concentration en ions carboniques CO_3^{--} , par suite une augmentation de la concentration en ions calcium, conformément à la notion de constance du produit de solubilité due à Nernst, et en définitive une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium. Ainsi s'interprète l'augmentation de solubilité par addition d'un acide même très faible comme l'acide carbonique, et il doit exister une relation entre la solubilité du carbonate de calcium et le p_H de la solution. Le calcul est aisé, tout au moins si l'on confond activités et concentrations, comme nous allons le faire.

Laissant de côté le cas plus compliqué où l'on apporte des ions carboniques en même temps qu'on acidifie, il n'y a qu'à écrire que la concentration en ions calcium est égale à la somme des concentrations en ions carboniques, bicarboniques et en molécules carboniques :

$$(I) \quad [\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{CO}_3\text{H}^-] + [\text{CO}_3\text{H}_2]$$

Ces grandeurs sont reliées entre elles par les relations suivantes :

$$(II) \quad [\text{CO}_3^{--}] \cdot [\text{Ca}^{++}] = S$$

$$(III) \quad \frac{[\text{CO}_3^{--}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3\text{H}^-]} = k_2$$

$$(IV) \quad \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3\text{H}_2]} = k_1$$

S étant le produit de solubilité du carbonate de calcium, k_1 et k_2 les constantes d'acidité de l'acide carbonique. De (I), (II), (III) et (IV), on déduit la relation cherchée entre la solubilité du carbonate de calcium et la concentration en ions hydrogène dans la solution :

$$(V) \quad [\text{Ca}^{++}]^2 = S \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right)$$

Remarque. — Nous avons négligé la réaction de dissociation de l'acide carbonique en anhydride carbonique et eau :



mais rien n'est changé pratiquement au résultat si l'on en tient compte. En effet (I) devient alors (I') :

$$(I') \quad [\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{CO}_3\text{H}^-] + [\text{CO}_3\text{H}_2] + [\text{CO}_2]$$

et (IV) est remplacé par le système (IV') :

$$(IV') \quad \frac{[\text{CO}_3\text{H}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_3\text{H}_2]} = k'_1; \quad \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_3\text{H}_2]} = k'$$

Il en résulte que (V) est remplacé par (V') :

$$(V') \quad [\text{Ca}^{++}]^2 = S \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} + [\text{H}^+]^2 \cdot \frac{1 + k'}{k'_1 \cdot k_2} \right)$$

Si l'on tient compte de ce que i est négligeable à côté de k' qui est de l'ordre de 1000 et que le rapport $k' : k$ est égal à k_1 , on voit qu'on retrouve la relation (V).

L'addition de sels ammoniacaux, tout comme celle d'un acide, a pour effet une intensification de l'hydrolyse du carbonate de calcium et une augmentation de sa solubilité. On peut, si l'on veut, considérer, comme le faisaient Warynski et Kourapatwinska, que, par suite de l'hydrolyse du sel ammoniacal, des ions hydrogène sont introduits dans la solution saturée du carbonate de calcium :



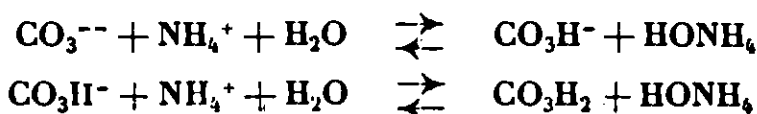
Cet équilibre est régi par la relation (VI) :

$$(VI) \quad \frac{[\text{HONH}_4] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{K'}$$

$k_{\text{H}_2\text{O}}$ étant la constante de dissociation ionique de l'eau et K' la constante de basicité de l'ammoniaque.

Bien entendu la relation (V) demeure ici valable puisque, pour l'établir, nous n'avons rien préjugé de la façon dont la solution de carbonate de calcium était acidifiée (*), dans la mesure toutefois où il peut demeurer permis de confondre activités et concentrations.

Il reste à préciser quelle relation existe entre l'hydrolyse du carbonate de calcium et l'hydrolyse du sel d'ammonium. Nous pouvons tenir compte du fait que, dans nos expériences effectuées avec des solutions de chlorure d'ammonium de concentrations comprises entre 0,2 N et 2 N, le p_{H} des solutions de carbonate de calcium a été trouvé compris entre 7,8 et 7,4 ; ainsi les concentrations en ions hydrogène et en ions hydroxyles sont peu différentes de ce qu'elles sont dans l'eau pure. On peut donc admettre qu'il est produit des quantités équivalentes d'ammoniaque d'une part, d'ions bicarboniques et de molécules carboniques d'autre part, conformément aux équations de réaction :



d'où résulte la relation (VII) :

$$(VII) \quad [\text{HONH}_4] = [\text{CO}_3\text{H}^-] + 2[\text{CO}_3\text{H}_2]$$

De (VI) et de (VII), en tenant compte de (II), (III) et (IV), on déduit :

$$(VIII) \quad [\text{Ca}^{++}] = \frac{S \cdot K'}{k_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{1}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{k_2} + \frac{2[\text{H}^+]^3}{k_1 \cdot k_2} \right)$$

(*) L'addition d'ions communs ou d'ions pouvant donner des complexes étant exclue.

Dans cette relation $[\text{NH}_4^+]$ est la concentrations en ions ammonium dans la solution saturée de carbonate de calcium ; nous pouvons, en première approximation, l'assimiler à la concentration initiale, étant donné que la proportion d'ions ammonium disparaissant par formation d'ammoniaque a été, dans nos expériences, de l'ordre de 1 0/0.

Pour obtenir la relation cherchée entre la solubilité du carbonate de calcium et la concentration de la solution du sel ammoniacal, il ne reste qu'à résoudre par rapport à $[\text{Ca}^{++}]$ le système constitué par les deux équations (V) et (VIII) à deux inconnues $[\text{Ca}^{++}]$ et $[\text{H}^+]$. Le calcul est laborieux, mais nous avons reconnu qu'on peut le simplifier grandement, sans erreur importante (quelques 0/0 au maximum), en négligeant les termes 1 et $\frac{[\text{H}^+]^2}{k_1 \cdot k_2}$ à côté de $\frac{[\text{H}^+]}{k_2}$. Les équations (V) et (VIII) deviennent alors :

$$(V a) \quad [\text{Ca}^{++}]^2 = S \cdot \frac{[\text{H}^+]}{k_2}$$

$$(VIII a) \quad [\text{Ca}^{++}] = \frac{S \cdot K'}{k_2 \cdot k_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]}$$

et l'on en tire :

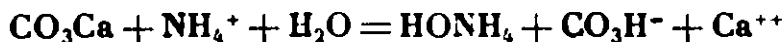
$$(IX a) \quad [\text{Ca}^{++}]^3 = \frac{S \cdot k_{\text{H}_2\text{O}}}{K' \cdot k_2} \cdot [\text{NH}_4^+]$$

L'approximation qui vient d'être faite revient somme toute à négliger les concentrations en ions et en molécules carboniques en regard de la concentration en ions bicarboniques, de telle sorte que les relations (I) et (VII) deviennent :

$$(I a) \quad [\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

$$(VII a) \quad [\text{CO}_3\text{H}^-] = [\text{HONH}_4]$$

Ainsi il se dissout à peu près autant de carbonate de calcium qu'il apparaît d'ammoniaque, et la réaction fondamentale du sel d'ammonium sur le carbonate de calcium peut être schématisée comme suit :



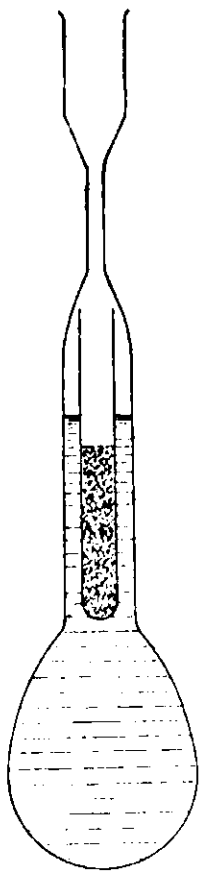
Il reste à soumettre les résultats du calcul au contrôle de l'expérience, savoir les relations (V) et (IX a) qui expriment les variations de solubilité du carbonate de calcium en fonction de la concentration en ions hydrogène d'une part, en fonction de la concentration en ions ammonium d'autre part.

Influence du p_{H} sur la solubilité du carbonate de calcium.

5. Nous avons utilisé du carbonate de calcium précipité Rhône-Poulenc pour analyse et de l'eau distillée débarrassée le plus pos-

sible d'anhydride carbonique par une ébullition prolongée suivie d'un refroidissement à l'abri de l'air. Des liqueurs d'acidités variables étaient obtenues par addition de petites quantités d'acide chlorhydrique (1, 2 et 3 cm³ de solution 1,2 N par litre d'eau, dans les expériences rapportées ci-dessous).

Le dispositif expérimental était le suivant : 4 g de carbonate de calcium étaient pesés dans un tube à essais qu'on introduisait dans un matras en verre Pyrex de 200 cm³ environ, dont le col était ensuite étiré (voir figure). Puis on remplissait le plus complètement possible le matras de la liqueur acidulée additionnée de 15 gouttes de solution de rouge de phénol. Le tube à essais flottait et



il n'y avait à ce moment aucun contact entre le carbonate et la liqueur. On scellait à la lampe. Au même instant toute une série de matras ainsi préparés étaient retournés, agités et abandonnés simultanément dans une salle dont la température était sensiblement constante et égale à 18° environ (l'important était que toutes les solutions fussent bien à la même température). On agitait de temps à autre. Au bout de 24 heures les dissolutions étaient terminées. Les matras étaient ouverts et le calcium dissous dosé gravimétriquement par précipitation sous forme d'oxalate. Les p_H étaient déterminés par comparaison colorimétrique.

Grâce à ce dispositif, on évitait toute possibilité d'erreur appréciable due aux échanges gazeux. Les volumes d'air dans les matras étaient petits en regard du volume des liquides. Sans doute notre procédé de détermination des p_H manquait-il de précision,

mais il offrait le gros avantage d'éviter toute manipulation des solutions qui aurait risqué de provoquer de graves erreurs.

Voici des résultats d'expériences effectuées simultanément.

Numéro de l'expérience	p_H	Calcium dissous (millimol/litre)	Solubilité de CO_3Ca (mg/lit)	Valeur de S calculée
41	7,8	1,395	139,5	$0,59 \cdot 10^{-8}$
42	7,55	1,875	187,5	$0,58 \cdot 10^{-8}$
43	7,4	2,24	224	$0,57 \cdot 10^{-8}$

Les valeurs de S ont été calculées en portant dans la relation (V) établie ci-dessus les valeurs expérimentales des concentrations en ions calcium et en ions hydrogène; nous avons utilisé pour k_1 et k_2 les nombres $3,12 \cdot 10^{-7}$ et $5,16 \cdot 10^{-11}$ indiqués par Kauko et Carlberg (8), Kauko et Mantere (9). Les valeurs trouvées pour S sont sensiblement constantes; par suite la relation (V) peut être considérée comme vérifiée.

Le produit de solubilité du carbonate de calcium à 18° apparaît donc de l'ordre de $0,58 \cdot 10^{-8}$; ce résultat s'accorde avec la valeur $0,18 \cdot 10^{-8}$ indiquée par G. L. Frear et John Johnston (2) pour la température de 25° , puisque la solubilité dans l'eau du carbonate de calcium diminue avec la température.

6. De la connaissance du produit de solubilité du carbonate de calcium on peut déduire sa solubilité dans l'eau et le p_H de cette solution saturée. Soient $[\text{Ca}^{++}]$ et $[\text{H}^+]$ les concentrations en ions calcium et hydrogène dans la solution aqueuse saturée de carbonate de calcium. Il est permis d'admettre que la seule réaction d'hydrolyse est :



l'hydrolyse de l'ion bicarbonique pouvant ici être considérée comme négligeable. Il en résulte que :

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{CO}_3\text{H}^-]$$

la relation (V) devient ainsi :

$$(V\ b) \quad [\text{Ca}^{++}]^2 = S \left(i + \frac{[\text{H}^+]}{k_2} \right)$$

D'autre part on peut négliger les ions hydroxyles préexistant dans l'eau et écrire que :

$$[\text{CO}_3\text{H}] = [\text{HO}^-]$$

soit :

$$(X) \quad \frac{S \cdot [\text{H}^+]}{[\text{Ca}^{++}] \cdot k_2} = \frac{k_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$$

En résolvant le système des deux équations (V b) et (X) à deux inconnues, avec $S = 0,59 \cdot 10^{-8}$ et $k_{\text{H}_2\text{O}} = 0,59 \cdot 10^{-14}$, on trouve pour

la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau pure à 18° environ 12,4 mg par litre et 10,1 pour le p_H de la solution saturée.

La solubilité ainsi calculée s'accorde avec celle déterminée par Schloësing (13,1 mg par litre à 16°); elle est un peu plus faible, aussi bien la température est-elle pins élevée, et le rapport des solubilités correspond à celui qui résulte du tableau donné ci-dessus des variations de solubilité du carbonate de calcium avec la température.

Par contre la valeur calculée pour le p_H n'est pas d'accord avec les valeurs trouvées par U. Pratolongo (10) et par Ilkka Sajaniemi (11), qui sont de l'ordre de 8. Mais nous pensons que ces auteurs n'ont pas dû opérer avec de l'eau suffisamment privée d'acide carbonique; Ilkka Sajaniemi a du reste trouvé une solubilité du carbonate de calcium de 69 mg/litre, soit à peu près la valeur indiquée par Schloësing pour la solubilité dans l'eau sous une pression d'anhydride carbonique correspondant à sa teneur moyenne dans l'atmosphère.

*Influence des sels ammoniacaux sur la solubilité
du carbonate de calcium.*

7. Nous avons fait emploi du même mode opératoire que pour l'étude qui précède. Voici les résultats d'expériences effectuées avec des solutions de chlorure d'ammonium, en même temps que les essais 41, 42 et 43 ci-dessus relatés.

Numéro d'essai	[NH ₄ ⁺]	Calcium dissous (millimol./lit.)	Solubilité de CO ₃ Ca (mg/lit)	p_H	Valeur de S calculée
44	0,2 N	3,22	322	7,8	3,1.10 ⁻⁸
45	N	6,59	659	7,55	7,2.10 ⁻⁸
46	2 N	8,76	876	7,4	8,7.10 ⁻⁸

Les valeurs des p_H sont ici les mêmes, l'acidification de l'eau par l'acide chlorhydrique dans les essais 41, 42 et 43 ayant été dosée de telle sorte qu'il en soit ainsi. Il est manifeste que, pour un même p_H , la solubilité est plus forte dans le cas des sels ammoniacaux; les valeurs de S calculées ici au moyen de la formule (V) sont supérieures à la valeur 0,59.10⁻⁸ précédemment calculée. De même les solubilités trouvées sont supérieures aux valeurs calculées au moyen de la relation (IX a) qui donne la solubilité en fonction de la concentration de la solution du sel d'ammonium, comme en le voit dans le tableau suivant :

Concentration de la solution du sel d'ammonium (normalité)	Solubilité du carbonate de calcium en milligrammes par litre	
	calculée	trouvée
0,2	165	322
1	358	659
2	450	876

Nous avons utilisé pour K' la valeur $1,75 \cdot 10^{-5}$ (*).

Pourquoi les solubilités trouvées sont-elles supérieures à celles que prévoient aussi bien la relation (V) que la relation (IX a) ? L'origine des écarts doit être recherchée dans ce fait que nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs de l'*effet de sel*, que nous avons arbitrairement confondu activités et concentrations, ce qui ne peut être légitime que dans les solutions salines très étendues. Tel était le cas pour notre première série d'expériences effectuée avec des eaux légèrement acidulées ; par contre les concentrations en sels ammoniacaux sont telles que, conformément aux vues de Debye et Hückel, les actions interioniques ne sauraient être négligées. Il est conforme à la théorie comme à tout un ensemble de données expérimentales que les coefficients d'activité commencent par diminuer lorsque les forces ioniques vont croissant ; il en résulte que, le produit des activités ioniques devant demeurer constant, la solubilité du sel peu soluble augmente. Aussi bien l'augmentation de solubilité du carbonate de calcium par *effet de sel* est déjà connue ; c'est ainsi qu'on sait que la solubilité du carbonate de calcium est plus grande en présence de chlorure de potassium que dans l'eau pure (voir en particulier Dubrisay et François [12]).

Pour préciser la grandeur de cet *effet de sel*, nous avons expérimenté avec des solutions de chlorures de sodium ou de potassium. C'est ainsi que dans l'essai 47, effectué en même temps que les essais 41 à 46 ci-dessus rapportés, nous avons utilisé une solution 2 N de chlorure de potassium légèrement acidifiée par addition d'un peu d'acide chlorhydrique ; voici les résultats observés :

Numéro d'essai	[K ⁺]	Calcium dissous (millimol/lit.)	Solubilité de CO ₃ Ca (mg/lit)	p _H	Valeur de S calculée
47	2 N	6,03	603	7,7	$8,7 \cdot 10^{-4}$

La solubilité est donc nettement supérieure à ce qu'elle eût été, pour un même p_H, en l'absence de chlorure de potassium. Il est remarquable qu'on calcule ici pour S la même valeur que dans le cas de la solution 2 N de chlorure d'ammonium ; ainsi les *effets de sels* ont même grandeur pour les solutions de chlorure de potassium et de chlorure d'ammonium et ce résultat confirme la légitimité de notre interprétation.

De la valeur de S ici calculée, on déduirait une solubilité du carbonate de calcium dans une solution 2 N de chlorure de potassium de 38 mg par litre. Telle serait aussi à peu près la solubilité dans une solution 2 N de chlorure d'ammonium, si ce sel n'était pas hydrolysé.

(*) L'emploi du système des équations (V) et (VIII) au lieu de l'équation (IX a) donnerait des résultats peu différents. Le tableau qui suit montre l'ordre de grandeur des écarts :

[NH ₄ ⁺]	Solubilité calculée	
	équation IX a	système V-VIII
0,249	225 mg	227 mg
1,19	379	388

Au total, il est permis de conclure que *l'augmentation de solubilité du carbonate de calcium en présence de sels ammoniacaux est due pour une part prépondérante aux phénomènes d'hydrolyse et pour une part plus faible à l'effet de sel*. On saisira l'importance relative de ces deux facteurs en retenant que la solubilité à 18° du carbonate de calcium qui serait de 12,4 mg par litre dans l'eau pure se trouve portée à 38 mg par suite de l'effet de sel et à 876 mg par suite de l'hydrolyse dans une solution 2 N de chlorure d'ammonium.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Guy EMSCHWILLER et Gaston CHARLOT, *C. R.*, 1938, 206, 1115.
- (2) John JOHNSTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1915, 37, 2001. — John JOHNSTON et E. D. WILLIAMSON, *ibid.*, 1916, 38, 975. — G. L. FREAR et John JOHNSTON, *ibid.*, 1929, 51, 2082.
- (3) Th. SCHLÖESING, *C. R.*, 1872, 74, 1552.
- (4) KOHLRAUSCH et ROSE, *Z. phys. Chem.*, 1893, 12, 239.
- (5) ARTHUR RINDELL, *Z. phys. Chem.*, 1910, 70, 452.
- (6) T. WARYNSKI et S. KOURAPATWINSKA, *J. Chim. Phys.*, 1916, 14, 328.
- (7) A. GUYER et H. SCHÜTZE, *Helv. Chim. Acta*, 1933, 16, 904.
- (8) Y. KAUKO et J. CARLBERG, *Z. phys. Chem. A*, 1935, 173, 141.
- (9) Y. KAUKO et V. MANTER, *Z. phys. Chem. A*, 1936, 176, 187.
- (10) U. PRATOLONGO, *Atti Lincei*, 1925, 1, 238.
- (11) Ilkka SAJANIEMI, *Acta chem. fenn. B*, 1935, 8, 8.
- (12) René DUBUISAY et R. FRANÇOIS, *C. R.*, 1931, 192, 741.

(Laboratoire de Chimie analytique,
Ecole de Physique et de Chimie industrielles.)

N° 122. — Recherches potentiométriques sur le dépôt cathodique du cuivre en présence de sels de fer ; par M. GELOSO et P. DESCHAMPS.

(30.3.1939.)

On sait que la présence de quantités un peu importantes de sels de fer gêne considérablement le dépôt cathodique du cuivre. Le métal ne se dépose pas complètement en général, surtout en milieu sulfonitrique. Il arrive même, dans le cas où l'électrolyse se trouve prolongée, que tout le cuivre déposé se redissolve. Dans un but analytique, nous nous proposons d'étudier systématiquement ici, le processus de ce phénomène électrochimique.

Nous avons effectué trois séries d'expériences en mesurant en général les potentiels :

1° A densité de courant constante.

On peut tracer ainsi des courbes « *potentiel-temps* » qui indiquent la mesure dans laquelle les différentes réactions sont affectées par la durée de l'expérience.

2° A densité de courant croissant par bonds successifs et réguliers.

On obtient, dans ces conditions, les courbes « *potentiel-courant* »

qui font apparaître la succession des réactions au cours du phénomène.

3° A compartiments électrolytiques séparés,

Ces expériences mettent en évidence l'interaction des produits formés aux électrodes.

Dans toutes ces séries d'expériences, les dispositions nécessaires ont été prises pour maintenir, le cas échéant, une vitesse d'agitation et une température constantes et réglables à volonté.

Pour l'agitation, il suffit d'employer un moteur synchrone d'une puissance de 1/10 CV. Il fonctionne pratiquement à vide, sa vitesse de régime étant 1420 tours-minutes la vitesse de rotation de l'agitateur est amenée aux valeurs choisies par un jeu de poulies.

La température du thermostat est réglée par un système à plaque chauffante, avec régulateur électrique du modèle courant.

Densité de courant constante.

$$I = 1,8 \text{ Ampères.}$$

L'électrolyte, dont le volume était 130 cm³, avait la composition suivante :

Acide sulfurique (7, N) : 4 cm³
 Acide nitrique (5, N) : 4 cm³
 Sulfate de cuivre : 93 mg. de cuivre.
 Nitrate ferrique (0,831 N) : quantités variables.

Influence des différents facteurs.

A) Température.

L'agitation est fixée à 187 tours-min.

La concentration en fer correspond à 25 cm³ de la solution de nitrate.

1° Exp. à 30° C.

L'augmentation de poids de la cathode est de 93 mg. c'est-à-dire que tout le cuivre est déposé. L'expérience a été poursuivie pendant 13 heures.

2° Exp. à 37° C.

Le cuivre qui s'est déposé disparaît lentement. Au bout de 3 h. 1/2 tout le métal est passé en solution.

3° Exp. à 44° C.

Trois expériences analogues ont été effectuées, de durées variables.

Durée de l'électrolyse (min.)...	10	25	35
Poids de cuivre déposé (mg.)..	55,5	22,5	0

4° Exp. à 60° C.

Le cuivre apparaît immédiatement et se dissout aussitôt sans qu'il soit possible de faire des mesures.

B) Agitation.

La température est fixée à 30° C :

1° 187 tours-min.

Le dépôt est complet (voir Exp. A, 1°).

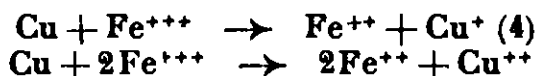
2° 620 tours-min.

Deux expériences, de durée différente, ont été effectuées.

Durée de l'électrolyse (min.)...	60	210
Poids de cuivre déposé (mg.)..	93	3

Il est clair, d'après ces quelques essais, que deux phénomènes opposés et simultanés se produisent ici :

Un dépôt de cuivre dont la vitesse dépend de la densité de courant; une dissolution de ce métal (1) (2) (3), qu'il est possible, pour l'instant, d'attribuer à l'une ou l'autre des réactions suivantes :



La vitesse de dissolution doit être proportionnelle à la surface de la cathode, qui dans toutes nos expériences reste la même, soit : 2 dm² environ, et à la concentration en ions ferriques. Elle dépend certainement de la température et de l'agitation, comme il a été constaté ci-dessus.

Nous avons vérifié qu'il existe, pour chaque température et agitation, un seuil de concentration en sel de fer, au-dessous duquel le cuivre peut se déposer intégralement.

C'est ainsi qu'à 37°, avec une vitesse de rotation de 187 tours-min. le cuivre est entièrement déposé, pour toutes les concentrations initiales en sel ferrique inférieures à 5 cm³ de la solution.

A 54°, dans les mêmes conditions, la limite supérieure ne serait plus que : 1,5 cm³.

C) Acide nitrique.

On s'est proposé, ici, de déterminer l'influence de l'acide nitrique sur le potentiel de dépôt du cuivre.

A cet effet, les potentiels étaient enregistrés par un potentiomètre du type « Leeds et Northrup ». L'électrode de référence utilisée était une électrode au calomel saturé. La jonction était assurée par des solutions saturées de chlorure de potassium et de nitrate d'ammonium, la dernière branche du pont étant en contact avec la cathode.

La pile pourrait donc se schématiser ainsi :



et les différences de potentiel lues indiquent à une constante près (0,29 V.) la f.e.m. de cette pile dans l'échelle normale à hydrogène.

Les conditions expérimentales étaient les suivantes :

Intensité	2 amp.
Temp.....	27°C
Agitation	624 tours-min.
SO ₄ H ₂ (7 N).....	10 cm ³ .
NO ₃ H (5 N)	Quantités variables.
SO ₄ Cu.....	Correspondant à 160 mg. de cuivre.
	Dilution à 150 cm ³ .

Les courbes « potentiel-temps » ainsi obtenues, sont représentées sur la fig. 1. On voit que l'acide nitrique a une profonde influence sur le potentiel de dépôt du cuivre. Il agit comme dépolarisant et doit favoriser de ce fait l'obtention d'un métal adhérent, ne contenant pas d'hydrogène occlus.

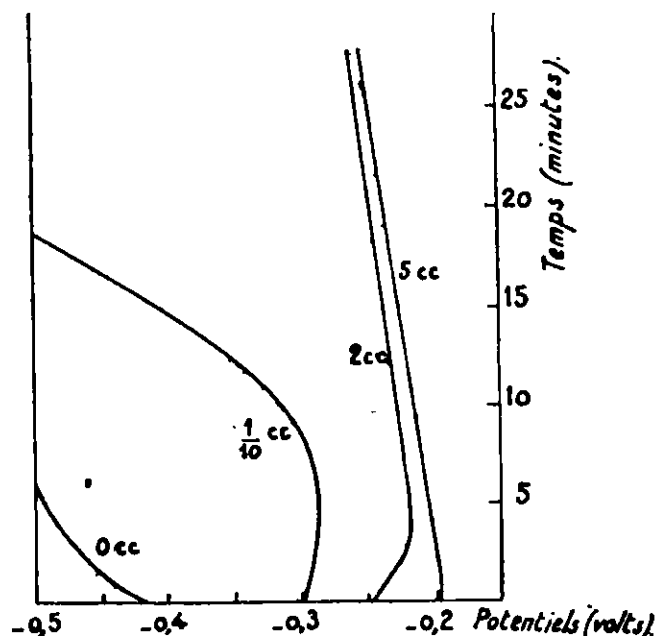


Fig. 1

Influence de HNO_3 .

Il est à remarquer, en outre, qu'une faible acidité est suffisante. Au delà de 2 cm³, le bain est inutilement acidifié, sans amélioration sensible du dépôt.

Nous obtiendrons plus loin des résultats analogues en étudiant l'électrolyse avec séparation des compartiments anodiques et cathodiques.

Courbes potentiel-courant.

Dans les essais qui suivent, l'intensité varie par bonds réguliers de 10 mA. toutes les minutes, entre 0 et 0,3 A ; de 50 mA. toutes les deux min. entre 0,3 et 1 A. ; enfin de 100 mA. pour les intensités supérieures.

L'électrolyte avait la composition suivante :

SO_4H_2 (7 N.).....	10 cm ³ .
NO_3H (5 N.).....	5 cm ³ .
90 Cu.....	107 mg. de cuivre.
$(\text{NO}_3)_2\text{Fe}$ (0,845 N.).....	Quantités variables.
Dilution à 150 cm ³ .	

D'une façon générale, toutes les courbes obtenues ici, ont l'aspect représenté sur la fig. 2.

La densité de courant est à peu près nulle jusqu'au voisinage de 0,50 V. où la courbe se redresse suivant AB, indiquant l'apparition d'un phénomène électrolytique à potentiel à peu près constant.

Cette ascension est suivie d'un palier de densité de courant et une deuxième onde CD révèle une nouvelle réaction électrochimique. Enfin, après un autre palier, la courbe remonte une troisième fois.

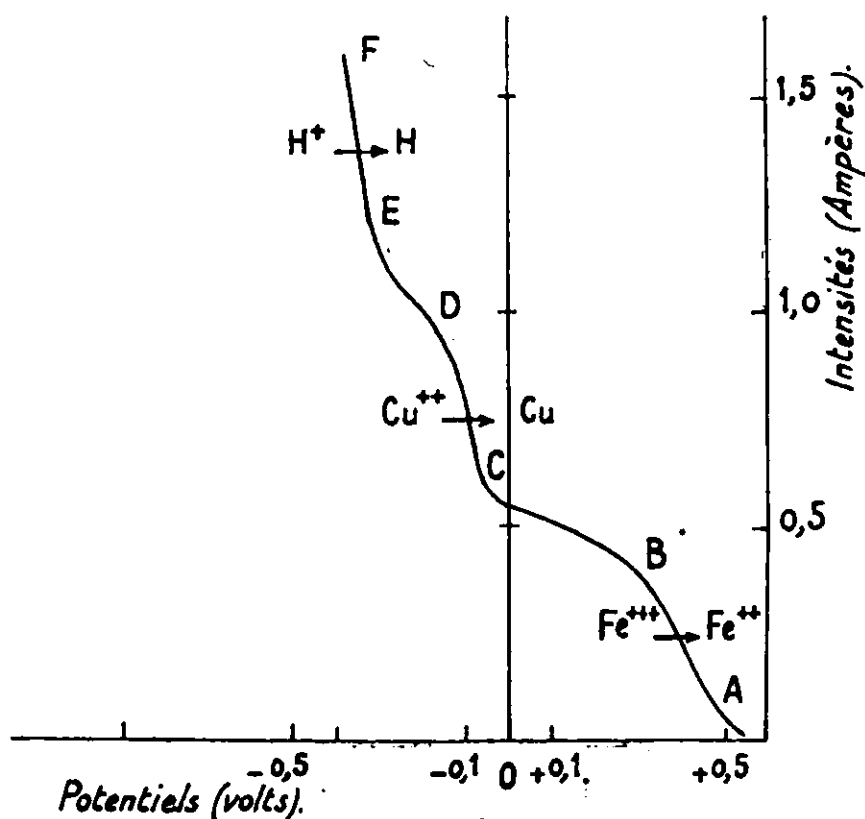
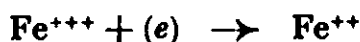


Fig. 2

La portion AB doit représenter la réduction cathodique du fer ferrique



En effet la réaction se poursuit à des potentiels compris entre 0,50 V. et 0,30 V. (soit dans l'échelle normale : 0,79 et 0,59 V.) alors que le potentiel *normal* d'oxydo-réduction du fer est, d'après les travaux récents : 0,75 V.

Pour confirmation, nous avons opéré, dans les mêmes conditions, mais sans sels de fer. La portion AB disparaît alors complètement et la densité de courant reste voisine de zéro jusqu'à un potentiel de - 0,05 V. environ.

Enfin, nous avons cherché à déterminer la proportion de fer réduit au cours de l'électrolyse d'une solution sulfurique d'alun de fer. Des prélèvements successifs d'électrolyte sont effectués à l'aide d'une pipette de Cornée, dont la capacité est 0,900 cm³. Le fer ferreux est titré au permanganate en utilisant une micro-burette. Voici, à titre d'exemple, l'une des séries de résultats obtenus :

Potentiels (volts)	0,42	0,39	0,33	0,20	Palier	- 0,44	- 0,30	- 0,69
(aux prélèvements).								
Fer réduit (0/0)....	13	14	17	18		27	30	34

Ces résultats peuvent s'interpréter comme suit.

Aux faibles intensités, le passage du courant à travers la solution est assuré par le phénomène d'oxydo-réduction et il se forme à la cathode autant de fer réduit qu'il s'en oxyde à l'anode. Au sein de la solution le rapport $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ne doit pas varier, si la répartition est suffisamment assurée par une agitation convenable. En fait, un prélèvement effectué tout au début de l'onde de réduction indique l'absence complète d'ions Fe^{++} . Le passage du courant devrait alors se marquer par une droite à potentiel constant, puisque, en moyenne, rien ne se trouve changé dans la solution. Pourtant le potentiel de la cathode s'abaisse faiblement mais régulièrement. Ceci est dû à des variations de concentration aux abords immédiats des électrodes, variations qui n'étant pas instantanément compensées par diffusion, provoquent une sorte de polarisation de concentration.

Ces variations sont accentuées si l'électrolyte est dilué ; elles sont réduites, s'il est agité ou chauffé.

Quand la densité de courant s'élève, les vitesses de réduction ou d'oxydation peuvent, malgré l'agitation, surpasser la diffusion. Il se produit alors, à l'une ou l'autre des électrodes, suivant les cas, un nouveau processus électrochimique, qui s'ajoute au premier, et qui est indiqué par un saut de potentiel.

La transition dépend évidemment de la concentration de l'un ou de l'autre ion ainsi que de la surface de chacune des électrodes.

En solution de sel ferrique, par exemple la quantité, d'ions Fe^{++} pénétrant dans le compartiment anodique est à chaque instant très faible. Il s'ensuit que dès les petites densités de courant, un nou-

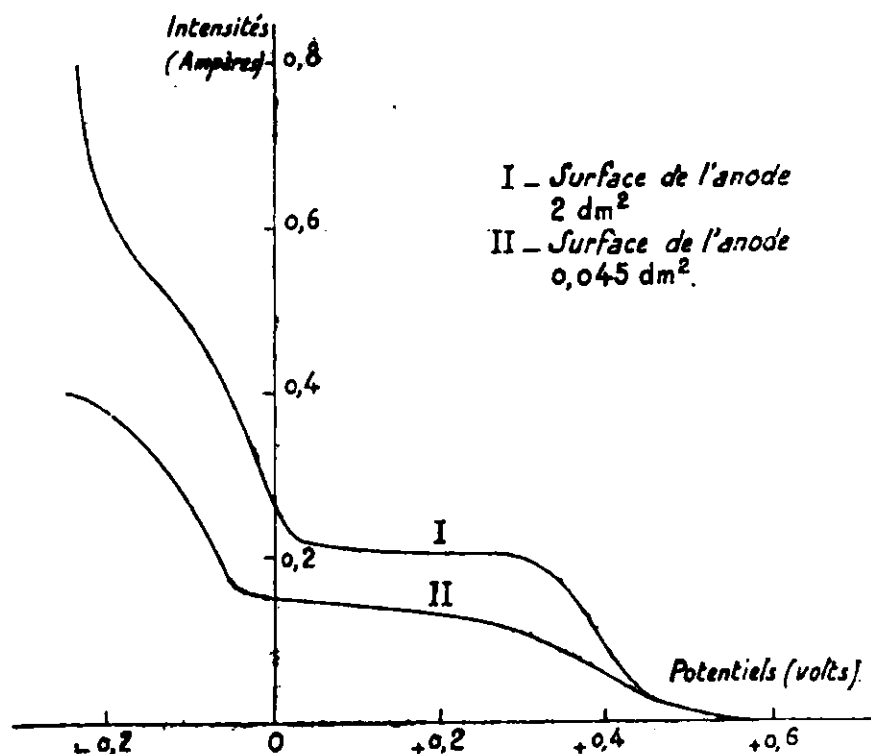


Fig. 3

veau processus se produit à l'anode, dégagement d'oxygène par exemple.

L'oxydation des ions Fe^{++} , ne forme plus qu'une partie seulement du bilan électrolytique de l'anode, et leur vitesse d'oxydation devient proportionnelle à la surface de cette électrode.

A partir de ce moment, le rapport $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$ ira sans cesse en croissant dans la solution, et la polarisation cathodique sera de plus en plus marquée.

Enfin, lorsque par augmentation de densité de courant, le seuil se trouvera atteint, ou la diffusion ne peut plus compenser la réduction cathodique, on observe un saut de potentiel (palier) et l'apparition d'un nouveau phénomène à la cathode.

Nous avons pu vérifier ce mécanisme en remplaçant, dans une solution déterminée, le panier de platine servant d'anode (dont la surface est environ $1,8 \text{ dm}^2$) par un fil de platine de $0,045 \text{ dm}^2$.

La courbe des potentiels cathodiques n'a plus la même allure. Au lieu de se relever brusquement (courbe I, *fig. 3*) elle s'infléchit presque aussitôt (courbe II) indiquant une polarisation accrue de la cathode. Cette augmentation de polarisation est due à l'accroissement, continu dès le début, du rapport $\text{Fe}^{++}/\text{Fe}^{+++}$.

Nous observerons le même phénomène en opérant avec séparation des électrodes.

* * *

Après le premier palier, l'onde CD de la courbe représente la réaction électrochimique



le long de cette vague, en effet, la cathode prend la coloration du cuivre métallique ; d'ailleurs, le potentiel de repos, voisin de $-0,05 \text{ V}$ ($+0,24$ dans l'échelle normale) est très proche de celui qui serait calculé à partir du potentiel normal de dépôt des ions Cu^{++} .

* * *

Enfin, la troisième portion EF correspond au dégagement d'hydrogène, qui devient visible au bout de peu de temps,

Influence des différents facteurs.

A) Température.

L'agitation est fixée à 420 tours-min. Les concentrations sont les mêmes que précédemment.

Les courbes ont toujours la même allure, seule diffère la densité de courant à laquelle se produisent les paliers CD. L'ordonnée de chaque palier (ou mieux, des points d'inflexion) a été déterminée graphiquement. Ces inflexions se produisent toutes à des potentiels voisins de $+0,05 \text{ V}$.

On a trouvé les valeurs suivantes (*fig. 4*) :

Temp. (°C)	24	27	38	55
Intensité des Paliers (Amp.)..	0,77	0,94	1,42	2,10

Si on porte en abscisses, les températures et en ordonnées les intensités correspondant aux différents points d'inflexion, on obtient une droite. La hauteur de l'onde de réduction du fer serait donc directement proportionnelle à la température. Ceci n'est pas surprenant si on admet que le niveau du palier mesure la vitesse de diffusion des ions.

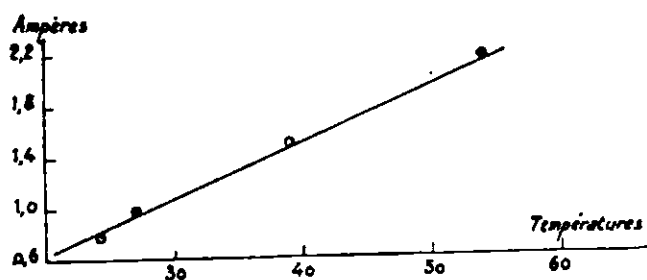


Fig. 4

Cependant si, d'après cette droite, on mesure le coefficient de température,

$$a = \frac{\Delta I}{\Delta t} \times \frac{1}{I_0}$$

on trouve un chiffre qui semble bien élevé : 0,039 (*). Pour contrôler ce nombre, il faudrait multiplier les expériences, ce qui sortirait du cadre de notre sujet. Nous l'admettrons donc *en gros*, retenant, surtout qu'une élévation rapide du palier accompagne l'augmentation de température.

B) Agitation (*fig. 5*).

L'agitation qui favorise la diffusion doit agir dans le même sens que la température.

Température (30° C).

Vitesse d'agitation (t.-min.)..	187	270	420	850
Int. des paliers (Amp.).....	0,69	0,93	1,42	1,90

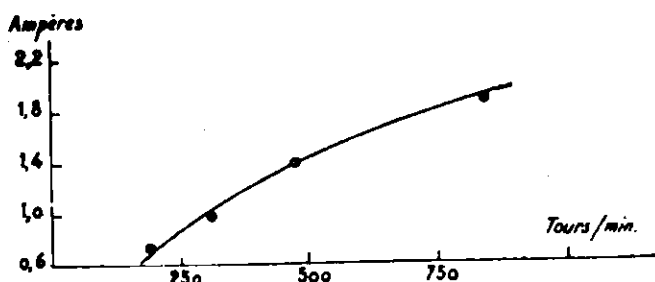


Fig. 5

(*) D'après la théorie de Nernst le coefficient de température serait 0,027 pour les électrolytes binaires. Voir aussi (5) et (6).

C) *Concentration des ions ferriques.*

Température 30°, Vitesse 420 tours-min.

Les concentrations correspondent respectivement à 5 cm³ et 10 cm³ de la solution de nitrate.

Les deux courbes potentiel-courant se confondent au début, mais la première s'infléchit plus rapidement que la seconde, et les paliers ont lieu à 0,55 Amp. pour l'une, à 1,42 Amp. pour l'autre.

Compartiments électrolytiques séparés.

Le dispositif qui a donné le meilleur résultat est le suivant. Le compartiment anodique est constitué par un tube de verre de 2 cm³ de capacité. Ce tube est bouché à son extrémité inférieure par un tampon d'agar-agar maintenu par de la cellophane.

L'anode est un gros fil de platine, surface 0,046 dm². Le compartiment cathodique contient 198 cm³ d'électrolyte. La cathode est, ici encore, un panier de platine de surface de 2 dm² environ. Dans toutes ces expériences, la température a été maintenue à 27°.

L'électrolyte avait la composition suivante :

Nitrate ferrique (0,505 N) ..	5 cm ₃
Sulfate de cuivre.....	116,5 mg. de cuivre.
Acide sulfurique (7 N)	10 cm ³ .
Acide nitrique (5 N)	5 cm ₃ .

Au cours de ces expériences, aucune onde ne se manifeste, correspondant à la réduction des ions Fe⁺⁺⁺. L'augmentation lente de l'intensité indique bien que cette réaction se produit, mais la cathode se polarise continuellement et rejoint peu à peu le potentiel de dépôt du cuivre. D'après ce que nous avons vu plus haut, ceci se conçoit, puisque la réduction se poursuit sans qu'il y ait compensation par l'apport d'ions ferriques provenant de l'anode. Le potentiel d'oxydo-réduction diminue régulièrement avec la concentration des ions Fe⁺⁺⁺. D'ailleurs, lorsque le potentiel cathodique atteint celui de dépôt du cuivre, la réduction n'est pas complète. La proportion d'ions Fe⁺⁺ à cet instant dépend de la concentration initiale en sel ferrique. C'est ainsi que nous avons trouvé :

Cone. initiale (cm ³ de la sol. 0,505 N).....	20	40	100
Fe ⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺ (au début du dépôt de cuivre).....	1/4	1/9	1/20

Acide nitrique.

Exp. (a) {	5 cm ³ NO ₃ H (5 N)
(b) {	1 cm ³

On voit sur les courbes (*fig. 6, a, b*) que l'acide azotique a une influence marquée sur le potentiel de dépôt du cuivre, due à son action oxydante. Comme il a été vu précédemment, cet acide dépoliarise la cathode et permet le dépôt du cuivre à un potentiel plus élevé.

Dans ces deux expériences, l'agitation était fixée à 270 tours-min., l'intensité variait par bonds réguliers toutes les 4 minutes.

Durée de l'expérience.

Une augmentation de vitesse dans l'établissement de la courbe entraîne une polarisation pins accentuée de la cathode (Comp. les courbes *a* et *c* fig. 6).

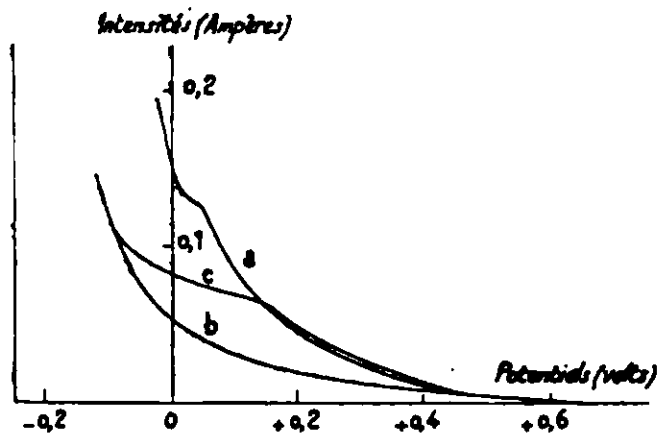


Fig. 6

(a) Intensité varie par bonds réguliers toutes les 4 minutes.
(c) — — — — — 2 minutes.

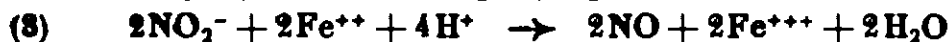
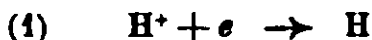
Nature de la coloration brune.

Au cours de l'expérience, l'électrolyte prend souvent une coloration brune de plus en plus foncée. Cette teinte n'apparaît qu'en présence de sels de fer et d'acide nitrique. De plus, l'électrolyse, avec compartiments séparés, permet de constater qu'elle ne se produit qu'au voisinage de la cathode.

Ces observations conduisent à penser que la coloration brune est due à la formation du complexe $(\text{FeNO})^{++}$.

La production de ce complexe peut être provoquée par deux processus différents.

a) Réduction préalable de l'acide nitrique ; le système fonctionnerait alors suivant les caractéristiques de la pile de Grove.



L'excès des ions Fe^{++} réagit à froid sur l'oxyde azotique, pour former le complexe.

b) Réduction de l'acide azotique par l'ion Fe^{++} produit à la cathode :



suivi de la formation du complexe.

Plusieurs observations militent en faveur du processus indiqué en b). Tout d'abord, la réduction cathodique de l'acide nitrique ne se produit que dans les solutions relativement concentrées {Fara-

day (7), Fromme (8), Ihle (9), Shönbein (10)] ; ce qui n'est pas le cas ici.

En outre, la réaction 2) n'a lieu qu'à un potentiel élevé, 0,8 V. environ, par rapport à l'électrode au calomel (11). Or, dans aucune des courbes obtenues au cours de cette étude, soit en suivant la méthode des bonds successifs d'intensité, soit la méthode des densités de courant constantes, il ne s'est produit le moindre phénomène, — onde, ou tendance à un retour vers des potentiels nettement positifs, — qui permette de supposer une réduction électrolytique de l'acide nitrique.

Enfin, Ellingham (11) a montré que la réaction 2) est lente, quand elle n'est pas catalysée par la présence d'acide nitreux. Or les ions Fe^{++} produits au cours de la réaction détruiraient cet acide avec production d'oxyde d'azote.

Nous admettrons donc, comme conclusion à cette discussion, que les ions $(\text{FeNO})^{++}$, sont produits suivant le processus indiqué en b).

Attaque du cuivre par les ions ferriques.

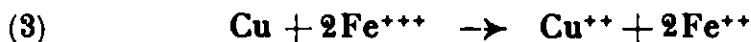
De nombreuses recherches ont été effectuées sur la vitesse de dissolution du cuivre dans les solutions aqueuses de sels de fer.

Nous citerons, en particulier celles de Kern (2), de Addicks (1), qui a étudié plus spécialement l'influence des sels ferreux sur la corrosion cathodique du cuivre.

Bekier et Trzeciak (4), opérant à l'abri de l'oxygène de l'air, admettent que la réaction s'effectue de la manière suivante :



Pletenew et Roscow (3) attribuent la dissolution à la réaction :

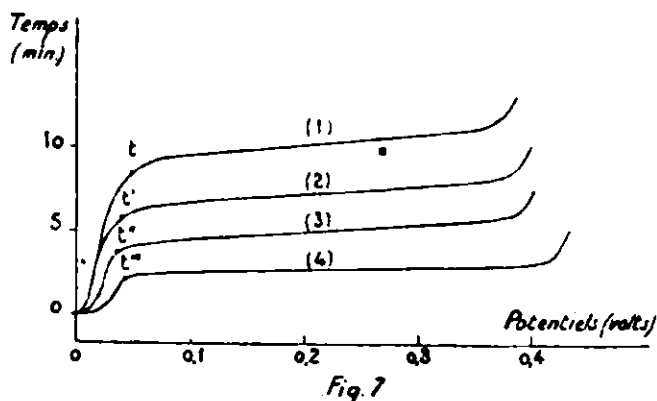


En réalité, lorsqu'un métal, tel que le cuivre, peut fournir deux types d'ions, sa dissolution devrait s'effectuer de telle façon que les ions se trouvent en quantité proportionnelle aux concentrations (ou activités) d'équilibre.

Dans le cas du cuivre, les potentiels *normaux*, cuivre-ions cuivreux, cuivre-ions cuivriques, sont environ 0,52 V. et 0,34 V. (dans l'échelle normale). Une solution en équilibre avec du cuivre métallique doit renfermer les deux ions dans le rapport $[\text{Cu}^{++}]/[\text{Cu}^+]^2 = 10^{6,2}$, c'est-à-dire que le cuivre se dissoudrait à peu près uniquement sous la forme cuivrique. Quelques essais de dissolution ont été tentés, en présence ou en l'absence de fer, soit encore, en renversant le courant et utilisant le cuivre comme anode. Dans tous ces cas, l'évolution de la réaction a été suivie au potentiomètre enregistreur. Ces courbes potentiel-temps sont caractérisées par une onde, à

potentiel sensiblement constant, et dont la hauteur dépend des conditions de l'expérience (*fig. 7*).

C'est à ce potentiel que se produit la dissolution du cuivre. On peut admettre que la dissolution est terminée aux points t, t', t'', t''' , de contact des courbes avec les tangentes à 45° , ce qui donne pour les vitesses de dissolution, respectivement : 9 m. 30 sec., 7 m. 10 sec., 5 m. 03 sec., 3 m. 45 sec. Cette vitesse augmente avec la concentration des ions ferriques. Elle est accélérée par la présence d'acide nitrique ; enfin les ions ferreux semblent catalyser la dissolution.



Cu 107,1 mg. Tp 16°,5 Dilution 125 cm³ Agitation 160 t.-min.

Le cuivre est redissout dans

- | | |
|---|--|
| (1) { 25 cm ³ Fe ⁺⁺⁺ (0,48 N)
14 cm ³ SO ₄ H ₂ (7 N) | (2) { 25 cm ³ Fe ⁺⁺⁺
10 cm ³ SO ₄ H ₂
8 cm ³ NO ₃ H (5 N) |
| (3) { 25 cm ³ Fe ⁺⁺⁺
40 cm ³ Fe ⁺⁺ (0,1 N)
10 cm ³ SO ₄ H ₂
8 cm ³ NO ₃ H | (4) { 50 cm ³ Fe ⁺⁺
10 cm ³ SO ₄ H ₂
8 cm ³ NO ₃ H |

La moyenne des potentiels, en fin de dissolution, est de l'ordre de + 0,04 V. c'est-à-dire très voisine du potentiel calculé en supposant que tout le cuivre est dissous à l'état cuivrique (soit : + 0,01 V). Encore n'a-t-on pas tenu compte dans ce calcul de la présence des ions du fer qui, comme on le voit sur les courbes, élèvent le potentiel de dissolution.

Il est donc probable que la dissolution s'effectue uniquement sous forme d'ions cuivriques, selon le schéma 3).

Quelques essais de dissolutions ont été tentés, dans des solutions d'acidité identique, en l'absence de sels de fer. La dissolution se produit, mais elle est très lente (48 heures au moins), à moins que le courant ne soit renversé, utilisant ainsi le cuivre comme anode. Dans tous les cas, le potentiel reste le même, compris entre 0,02 et 0,04 V.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ADDICKS, *Trans. Ann. Electrochem. Soc.*, 1915, 28, 73.
- (2) KERN, *Trans. Ann. Electrochem. Soc.*, 1918, 33, 131.
- (3) PLETENNEW et ROSCOW, *Z. Elektrochem.*, 1934, 40, 600-604.
- (4) BEKIBE et TRZECIAK, *Journ. Chim. Phys.*, 1926, 23, 242.

- (5) HARTLEY, *Phil. Mag.*, 1931, 12, 473.
- (6) ARRHENIUS, *Z. physik. Chem.*, 1892, 10, 51.
- (7) FARADAY, *Trans.*, 1834, 124, 96.
- (8) FROMME, *Wied. Ann.*, 1883, 19, 30.
- (9) IHLE, *Z. Elektrochem.*, 1895, 2, 174.
- (10) SCHONBEIN, *Pogg. Ann.*, 1939, 47, 563.
- (11) ELLINGHAM, *Journ. Chem. Soc.*, 1932, p. 565.

(Laboratoire d'Analyse et de Mesures chimiques.
Sorbonne. Ecole Pratique des Hautes Etudes.)

N° 129. — Etudes dans la série de l'hexacène linéaire; par Ch. MARSCHALK.

(24.3.1939.)

« Le présent mémoire forme la suite des travaux déjà publiés concernant la synthèse de dérivés polynucléaires à structure linéaire (*Bull.* [5], 1938, 5, 306; communication au Congrès de Chimie Industrielle, Nancy 1938. Des dérivés de l'hexacène lin, sont obtenus par trois synthèses indépendantes l'une de l'autre dont deux aboutissent à la même tétraoxy-hexacènequinone en laquelle le produit résultant de la troisième peut également être transformé.

Par pyrolyse sur zinc dans un courant d'hydrogène la tétraoxyhexacènequinone est réduite en un dihydrohexacène jaune dont la déshydrogénation aboutit à une substance bleu vert qui est considérée comme l'hydrocarbure fondamental de la série : l'hexacène linéaire.

Le présent mémoire a pour but de résumer les recherches de l'auteur sur ce sujet qui, suivant une communication privée, a été abordé par une voie différente et encore inédite par E. Clar ».

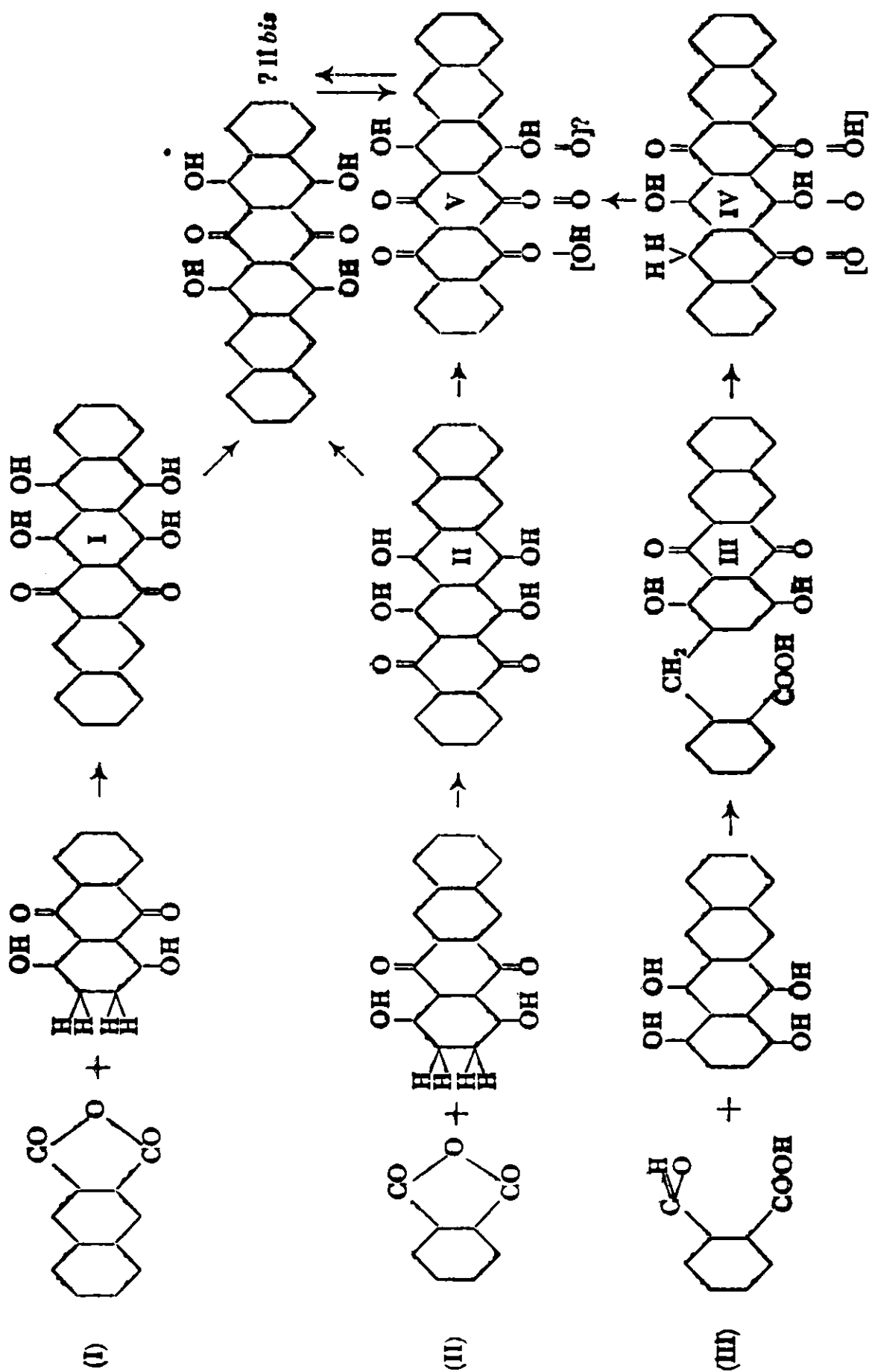
Dans une première note (1), nous avons indiqué les moyens de synthèse qui permettent de préparer des dérivés de l'hexacène linéaire. On y décrit trois voies différentes caractérisées par les schémas I, II et III.

Les résultats escomptés par ces synthèses étaient basés sur leur analogie avec celles qui nous avaient conduit de la série de l'anthracène à celle du pentacène, transformations que nous avons étudiées à fond en fournissant toutes les preuves désirables pour les constitutions adoptées.

Les substances obtenues selon I et II qui devraient être isomères donnent des réactions colorées et des spectres d'absorption identiques. D'après ce que nous avons constaté dans la série pentacénique (2) il est très probable que les deux substances s'isomérisent en une troisième de constitution II bis.

La même substance a pu être isolée du produit que l'on obtient à partir de IV par oxydation au sulfate manganique et réduction subséquente de la dioxydiquinone V violette qui en résulte.

Inversement, la tétraoxy-hexacènequinone se laisse oxyder en dioxy-diquinone violette (II bis $\rightarrow$ V) par l'action de l'air sur sa



suspension alcaline aqueuse (voir les transformations analogues dans les séries pentacéniques et heptacéniques (3)).

Les 4 oxhydriles de la tétraoxy-hexacènequinone (I, II, II bis) tout comme ceux de la tétraoxy-pentacènequinone et de la tétraoxy-heptacènediquinone peuvent être remplacés par le chlore en donnant une tétrachlorohexacènequinone, substance jaune incuvable dont les atomes de chlore sont facilement substitués par des radicaux aminés par exemple ceux de l'aniline ou de la *p*-toluidine.

Dans une communication faite au Congrès de Chimie Industrielle de Nancy (3), nous avons démontré le parallélisme étroit qui existe entre les synthèses et les transformations dans la série pentacénique et celles de la série de l'heptacène linéaire déjà mentionnée dans notre première note (1). Nous en avons déduit que cette démonstration était suffisante pour confirmer simultanément les constitutions hexacéniques et octacéniques que nous avons attribuées à d'autres produits résultant de synthèses analogues et qui ont été décrits dans la même note (1).

Les transformations similaires dans la série hexacénique que nous venons de décrire en sont une confirmation.

Dès le début de nos recherches (1), nous avons signalé notre intention de tenter par cette voie la synthèse des hydrocarbures fondamentaux de ces séries qui étaient inconnus avant nos travaux.

Nous avons abordé ce sujet pour ce qui concerne les hydrocarbures heptacéniques linéaires dans notre communication susmentionnée (3) dans laquelle nous décrivons deux dihydroheptacènes isomères dont l'un bleu violet se transforme facilement en l'orangé plus stable.

Au même endroit, nous avons signalé entre parenthèse notre synthèse d'un hydrohexacène par pyrolyse d'une tétraoxyhexacènequinone sur zinc en présence d'hydrogène.

Nos essais de déshydrogénation de cet hydrocarbure étaient en cours lorsqu'une lettre de M. Clar du 11 septembre 1938 vint entre autres nous informer que cet auteur avait depuis quelque temps déjà réussi à préparer par une voie nouvelle des dérivés de l'hexacène lin. et qu'il en avait extrait le carbure fondamental sous forme d'une substance d'un vert intense. Vu ces circonstances, nous avons très volontiers donné suite à la demande de M. Clar en lui abandonnant l'étude de cet hydrocarbure.

Nous tenons pourtant à résumer dès maintenant les recherches qu'indépendamment de Clar nous avons entreprises dès 1937 dans ce domaine.

Cette publication s'impose d'autant plus que nous avons appliqué depuis au dihydrohexacène une réaction nouvelle de sulfuration que nous avons reconnu être générale pour les benzologues linéaires de l'anthracène et dont nous avons pris date récemment (4).

La déshydrogénation du même dihydrohexacène par un catalyseur approprié, par exemple le charbon palladié ou le nickel actif au sein d'un solvant organique (trichlorobenzène) nous a permis d'obtenir avec un rendement de 30 à 40 0/0 une substance bleu vert bien cristallisée, excessivement peu soluble et à chaud seule-

ment dans les solvants organiques à point d'ébullition élevé. Elle peut être purifiée par sublimation sous vide poussé vers 300°, on l'obtient alors sous forme de petits cristaux bleu vert en transparence.

La couleur verte de ses solutions est très fugace à l'air et leur spectre typique difficile à observer dans les conditions habituelles. Par son mode de formation, cette substance ne saurait guère être autre que l'*hexacène linéaire*, but final de nos investigations.

Lorsque les circonstances permettront la publication des travaux de Clar, un examen spectroscopique comparé des deux hydrocarbures colorés répondra définitivement à la question de leur identité.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Tétraoxy-hexacènequinone.

(Probablement tétraoxy-1.4.5.8-benzo-2.2-naphto-6.7-anthraquinone-9.10 (II bis)),

a) *Par condensation de l'anhydride naphthalène dicarbonique-2.3 avec l'hydroquinizarine.*

La condensation peut être effectuée dans un grand tube à essai en verre Pyrex, mais comme il est généralement difficile d'en extraire le produit de réaction sans sacrifier le tube, nous opérons dans un tube en fer de 190 mm. $\times$ 30 mm. fermé à une extrémité par soudure autogène.

On charge environ la moitié d'un mélange intime de 20 g. d'anhydride naphthalène-dicarbonique-2.3, 20 g. de dihydroquinizarine avec 2 g. de chlorure d'aluminium anhydre, puis on introduit le tube dans un bain métallique préalablement chauffé à 285-290°.

Le mélange fond et une réaction assez vive est déclanchée. On agite la cuite pâteuse avec une baguette et lorsque la première réaction s'est calmée, on introduit la deuxième partie du mélange.

On continue à chauffer pendant une 1/2 heure au cours de laquelle le produit de réaction durcit assez rapidement.

Après refroidissement, on extrait la masse très dure à l'aide d'une tige en acier dont l'extrémité a la forme d'une grande mèche de vilebrequin, puis on dégage les parois avec une spatule en forme de gouge. Le produit brut finement broyé est traité par un litre d'eau bouillante à laquelle on ajoute, en évitant autant que possible l'oxydation par l'air, 40 cm³ de lessive de soude à 33 0/0 et une petite pincée d'hydrosulfite de sodium.

On filtre à 80° après un 1/4 heure d'ébullition, puis on lave à la soude diluée jusqu'à ce que le filtrat violet bleu dans le début ne passe plus que faiblement coloré. Un lavage à l'eau aiguillée par l'acide acétique termine le traitement. Rendement brut: 29-30 g. Comme cette substance est difficilement soluble dans les solvants, il suffit pour certains emplois de la purifier par extraction avec

20 parties de nitrobenzène en ajoutant 1-2 cm³ d'hydrate d'hydrazine qui réduit la dioxy-hexacène-diquinone contenue dans la matière initiale.

Après 1/4 heure de traitement à l'ébullition, on filtre à 120° sur Buchner, lave au nitrobenzène de la même température et finalement à l'alcool.

Le rendement en produit ainsi purifié est de 25 g.

Pour l'obtention d'un produit pur, on recristallise de 300 parties de nitrobenzène avec addition de 1-2 cm³ d'hydrate d'hydrazine par litre.

Pour l'analyse, la substance a été recristallisée 4 fois du nitrobenzène et séchée à 200°.

A l'état pur, la tétraoxy-hexacène-quinone forme des aiguilles mordorées à reflet verdâtre; au microscope, prismes bruns et absence d'aiguilles violettes.

Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est bleu et donne, par précipitation sur glace, des flocons rouge orangé. Sa solution sulfoborique est bleu verdâtre et donne un spectre d'absorption caractéristique formé par 2 bandes dans le rouge et l'orangé et une plus faible dans le vert. Sa solution dans le xylène est rouge avec forte fluorescence, le spectre d'absorption de cette solution est typique, ressemble beaucoup à celui de la tétraoxypentacène-quinone et de la tétraoxy-1.4.5.8-anthraquinone mais est nettement décalé vers le rouge. Ces faits plaident en faveur de la structure II bis qui est un benzologue des deux substances mentionnées.

La tétraoxy-hexacène-quinone de même que la tétraoxy-pentacène-quinone ne donne guère de cuve avec l'hydrosulfite alcalin.

$C_{20}H_{12}O_4$	Calculé	C 73,93	H 3,31
	Trouvé	74,04-73,79	3,50-3,51

b) *Par condensation de l'anhydride phtalique avec la dihydronaphto-quinizarine.*

La naphtoquinizarine préparée d'après les indications de Waldmann (5) a été transformée en hydrodérivé par l'hydrosulfite en présence de pyridine aqueuse.

10 g. de naphtoquinizarine finement pulvérisée sont chauffés au bain-marie en flacon bouché avec 150 cm³ de pyridine, 150 cm³ d'eau et 20 g. d'hydrosulfite.

On suit la transformation des cristaux à la loupe. Le produit bien réduit doit donner une solution sulfurique jaune orangé. On dilue alors par l'eau, filtre, lave à l'eau légèrement acétique et sèche. Rendement 9,7 g.

Un mélange intime de 1 g. de dihydronaphtoquinizarine 2 g. d'anhydride phtalique, 0,4 g. de chlorure d'aluminium est introduit comme précédemment dans un bain métallique préalablement chauffé à 270°, cette température est maintenue pendant 1 heure.

Après une reprise à la soude diluée bouillante, on cristallise de 200 à 250 parties de nitrobenzène. Pour l'analyse, on recristallise

encore 2 fois du nitrobenzène avec addition de quelques gouttes d'hydrate d'hydrazine.

La substance ainsi préparée a les mêmes caractéristiques que celle obtenue selon a).

Les spectres des deux substances, comparés directement à l'aide du petit spectroscope de Zeiss, modèle Schmidt, sont identiques.

Les deux substances se comportent de même avec la chlorhydrine sulfurique en donnant des solutions bleues, lesquelles coulées sur glace, abandonnent des précipités violets de même aspect et donnant, en solution sulfurique, des spectres identiques.

$C_{18}H_{16}O_4$	Calculé	C 73,93	H 3,31
	Trouvé	74,44	3,02

c) *Par réduction de la dioxy-hexacène-diquinone (V).*

Cette réduction peut être réalisée par différents moyens, notamment par l'hydrosulfite alcalin ou l'hydrate d'hydrazine en solution nitrobenzénique.

Voir à ce sujet les transformations analogues dans la série pentacénique (6).

Acide dioxy-1.4-benzyl-2-naphtacène-quinone-2'-carbonique (III).

On procède comme pour la préparation de l'acide dioxy-1.4-benzyl-2-anthraquinone-carbonique-2' (7) en faisant réagir en absence d'air à 90-95°, une solution de 6 g. d'acide phtalaldéhydique dans 150 cm³ d'eau et 4 g. de carbonate de sodium avec une cuve préparée à partir de 5 g. de naphthoquinizarine, 600 cm³ de soude diluée à 1,5 0/0 et 7 g. d'hydrosulfite. Le produit brut de la condensation repris par une solution de carbonate de sodium, puis reprecipité par l'acide chlorhydrique (rendement 5,5 g.) cristallise du nitrobenzène en petites aiguilles brun orangé.

Leur solution sulfurique est bleue, sans fluorescence, son spectre très voisin de celui de la matière première.

La solution sulfoborique est bleue avec faible fluorescence rouge. Par précipitation de la solution sulfurique, on obtient des flocons jaune brun.

Cette substance se distingue de la naphthoquinizarine initiale par sa solubilité dans les carbonates alcalins.

Cyclisation (IV).

Benzo-2.8-naphto-6.7-dioxy-5.8-oxo-4-dihydro-1-anthraquinone-9.10.

2 g. de III sont introduits dans un mélange fondu et 20 g. de chlorure d'aluminium et 4 g. de chlorure de sodium.

On chauffe durant 1/4 heure à 150-160°

Puis, on traite comme d'ordinaire par l'eau et l'acide chlorhy-

drique au bouillon et après filtration par la sonde diluée, l'eau et l'acide acétique.

Le produit brut (1,8 g.) est cristallisé d'un litre de nitrobenzène.

Ou obtient 1,2 g. d'une substance cristallisant en belles aiguilles mordorées à reflets verts. Sa solution sulfurique est bleue, sulfoborique bleu vert avec fluorescence rouge, le spectre, analogue à celui de la tétraoxy-hexacène-quinone, est décalé vers le violet par rapport à celui-ci.

Sa solution xylénique rouge avec forte fluorescence orangée donne un spectre moins caractéristique que la tétraoxy-hexacène-quinone, il est, en plus, fortement décalé vers le violet.

$C_{22}H_{14}O_4$	Calculé	C 76,84	H 3,44
	Trouvé	76,55-76,66	3,53-3,53

Dioxy-hexacène-diquinone (V).

Pour la préparation de cette substance, on procède comme pour la préparation de la dioxy-pentacène-diquinone, soit par (7 b) l'action d'un courant d'air sur une suspension alcaline aqueuse de tétraoxy-hexacène-quinone (II) soit par oxydation à l'aide de sulfate manganique de la benzo-2.3-naphto-6.7-dioxy-5.8-oxo-4-dihydro-1-anthraquinone-9.10 (IV).

Cette dernière méthode qui fournit un produit moins pur que la première nous a essentiellement servi à établir le lien entre les synthèses selon III, I et II de notre schéma. Le produit d'oxydation sus-mentionné de IV réduit ensuite par l'hydrosulfite alcalin, purifié par acétylation et cristallisation a en effet pu être identifié par ses réactions et ses spectres avec les deux substances résultant des synthèses I et II dont nous avons, par ailleurs, constaté l'identité.

La ~~dioxy-hexacène-diquinone~~ se présente sous forme d'une poudre violette qui cristallise du nitrobenzène en petites aiguilles brun violacé. Sa solution sulfurique est bleue, par précipitation dans l'eau elle donne des flocons rouge violet qui virent au gris olive avec la soude diluée.

Le spectre de sa solution sulfoborique vert bleu en solution diluée est très différent de celui de la tétraoxy-hexacène-quinone initiale en laquelle elle est facilement retransformée par l'action de l'hydrosulfite alcalin. Contrairement à celle-ci, la dioxy-diquinone n'a pas de fluorescence en solution trichlorobenzénique.

Dihydro-hexacène (VI).

Pour la préparation du dihydrohexacène à partir de la tétraoxy-hexacène-quinone, nous avons opéré de la même manière que pour la préparation du dihydropentacène par la tétraoxy-pentacène-quinone (8). Pour avoir des rendements satisfaisants, il est pourtant nécessaire d'observer quelques précautions que nous tenons à signaler.

Un mélange intime et sec de 150 g. de poudre de zinc avec 5 g. de tétraoxy-hexacène-quinone purifiée par le nitrobenzène (sans

dissolution) est chargé dans un tube à combustion de 120 cm. de longueur et 16 mm. de diamètre intérieur.

Le mélange est retenu dans la partie médiane du tube par 2 petits tampons d'amiante. Le tube est introduit dans un four électrique préalablement chauffé à 300° en même temps qu'on y fait passer un courant d'hydrogène assez rapide (quand ce courant est trop faible, les rendements baissent considérablement). L'extrémité du tube est munie d'un bouchon et d'un petit tube coudé qui plonge dans de l'eau contenue dans un petit bécber.

La résistance du four permet de monter vers 500° dans l'espace de 3 à 4 heures environ.

On est obligé de retirer de temps à autre l'hydrocarbure sublimé avec une spatule appropriée pour éviter le bouchage du tube. On obtient ainsi de 2,5 à 2,7 g. d'un hydrocarbure brut dont 10 g. fournissent à la cristallisation de 100 à 120 parties de pyridine technique sèche, 7,5 g. d'un produit jaune et microcristallin.

Pour l'analyse, il a été recristallisé plusieurs fois de la pyridine et du xylène.

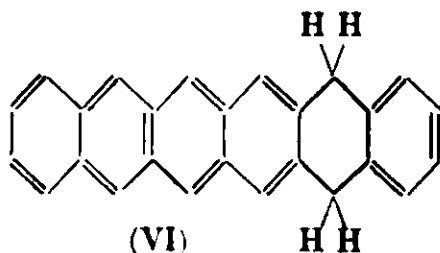
$C_{26}H_{18}$	Trouvé	C 94,46-94,47	H 5,86-5,61
	Calculé	94,54	5,45

Le dihydrohexacène pur se présente sous forme de petites aiguilles microscopiques jaunes. Cette couleur ne semble pas être une impureté, elle n'est pas retenue par chromatographie sur alumine ni par le charbon actif, mais elle disparaît rapidement par l'action de l'anhydride maléique sur ses solutions. P. F. Immédiat sur bloc 369-370°; solution sulfurique: verte à 90°. Elle se laisse sublimer sous vide.

L'examen spectroscopique sommaire dans le visible montre un spectre d'absorption pratiquement identique à celui du dihydroheptacène orangé brun (3), tous deux sont très apparentés à celui du naphtacène et sont décalés vers le rouge par rapport à celui-ci.

Il est donc très probable que la constitution du dihydrohexacène soit celle d'un *o*-xyloylène-naphtacène (VI).

La disparition rapide de sa coloration et du spectre par l'action de l'anhydride maléique, ainsi que sa photo-oxydabilité se trouvent en accord avec cette conception :



Hexacène linéaire (VII).



Il est facile d'observer un virage rapide des solutions trichlorobenzéniques jaunes du dihydrohexacène au vert sous l'action d'agents de déshydrogénation et de constater l'apparition d'un spectre tout nouveau à la suite de ce virage. Par contre, l'isolement de quantités pondérables de ce produit de déshydrogénation sous forme de cristaux bleu-verts nous a d'abord causé des difficultés sérieuses.

Ce but étant atteint, nous abandonnons la recherche de conditions plus avantageuses pour sa préparation en attendant la publication des travaux de Clar.

Nous nous bornons donc à décrire la méthode qui nous a permis de préparer d'une façon régulière l'hexacène cristallisé par petites portions. Nous insistons sur les détails qui ont leur importance pour la bonne réussite de cette opération.

Dans un tube à essai de 18-20 mm. de diamètre, muni d'un bouchon en liège traversé au centre par un tube pour l'introduction de gaz carbonique et muni d'une entaille latérale pour en permettre le départ, on charge 0,06 g. de dihydrohexacène, 0,02 g. de catalyseur au charbon actif palladié (9), puis 17 cm³ de trichlorobenzène sec.

On fait passer un faible courant de gaz carbonique sec à environ 1-2 cm. au-dessus du niveau de la solution et chauffe dans un four électrique de façon à ce que le niveau de la solution dépasse la paroi supérieure du four d'environ 1 cm. et à une température telle que la solution montre une forte évaporation de surface sans toutefois bouillir (environ 215-220°).

La solution jaune vire rapidement au vert et après 1/2 heure de marche déjà on observe la formation de cristaux vert foncé sur la paroi supérieure du tube à essai. Après 12 à 15 heures de marche, on laisse refroidir dans le courant de gaz carbonique puis on recueille les cristaux formant un anneau sur la paroi du tube à l'aide d'une petite spatule coudée, dont on les sépare en trempant celle-ci dans un verre de montre contenant de l'essence minérale.

Après une deuxième période de chauffage d'environ 8 heures, on recueille de la même manière une deuxième portion de cristaux, et ainsi de suite jusqu'à arrêt de leur formation. On les lave à l'essence minérale par décantation. Après séchage le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre cristalline noir olive à l'œil nu. Au microscope, on distingue de gros cristaux verts et d'autres bleu verdâtre.

Ils sont excessivement peu solubles, même dans les solvants à P. Eb. élevé et les solutions vert-bleu très fugaces en raison de leur sensibilité.

Nous avons purifié le produit brut par sublimation sous vide poussé vers 300°. On observe à cette occasion la formation d'une faible zone jaune et verte au-dessous de laquelle se fixe le produit purifié qui est bleu vert. On lave ce dernier à la pyridine bouillante. Après 3 sublimations, le produit est homogène.

Il est probable que la coloration des cristaux verts soit due à une faible teneur en dihydrohexacène jaune qui est éliminé par la sublimation et l'extraction à la pyridine. La méthode décrite, dont le principe peut être appliqué à la déshydrogénation de quantités

plus grandes de dihydrure, soit par multiplication des unités de tubes chauffés dans le même four, soit par le choix de récipients plus grands, nous a permis d'obtenir des rendements de 30-40 0/0 en hexacène brut cristallisé (*).

Il est insoluble dans la plupart des solvants organiques. Dans le nitrobenzène, le trichlorobenzène même à l'ébullition ou n'obtient que des solutions faiblement colorées en un vert bleuté qui apparaît mieux en couche épaisse. L'observation spectroscopique en est malaisée. A l'aide d'un petit spectroscope à vision directe de Zeiss, modèle Schmidt, nous avons pu observer dans la solution bouillante 2 bandes dont la plus faible vers 610-615 $\mu\mu$ l'autre vers 675-680 $\mu\mu$. Le spectre étant trop sombre dans sa partie rouge vers 700 $\mu\mu$ et au-delà, l'observation de cette région n'en était pratiquement plus possible avec les moyens dont nous disposions.

C'est le fort décalage de ces bandes vers le rouge par rapport à celles de notre hydrocarbure bleu de la série heptacénique qui nous a fourni l'un des arguments en faveur de la constitution d'un o-xyloylène-pentacène que nous avons attribuée à ce dernier. Nous y avons fait allusion dans notre communication déjà mentionnée (3). La solution sulfurique de l'hexacène linéaire est verte.

Pour la déshydrogénation, le charbon palladié peut être remplacé par le nickel actif (10) qui pourtant semble agir bien plus lentement.

L'étude de la structure de cet hydrocarbure, la répartition des doubles liaisons dans sa molécule et la détermination des positions méso-actives sont des problèmes qui dépassent les limites que nous nous sommes assignés pour notre travail en vue des recherches de E. Clar (voir partie théorique).

Les microanalyses ont été exécutées par M. Gignoux-Defermon et M. Schwarzkopf. Nous les en remercions.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CH. MARSCHALK, *Bull.*, 1938, 5, 306.
- (2) CH. MARSCHALK, *Bull.*, 1937, 4, 1381.
- (3) CH. MARSCHALK, 18^e Congrès de Chimie Industrielle Nancy, 1938, « Etudes dans la série de l'heptacène linéaire, p. 4 ».
- (4) CH. MARSCHALK, Voir procès-verbal de la Séance du 24 mars 1939.
- (5) H. WALDMANN et MATHIOWETZ, *Ber.*, 1931, 64, 1720.
- (6) CH. MARSCHALK, *Bull.*, 1937, 4, 1536.
- (7) CH. MARSCHALK, F. KENIO et N. OUROUSSOFF, *Bull.*, 1936, 3, 1568 ; *Bull.*, 1937, 4, 1540.
- (8) CH. MARSCHALK, *Bull.*, 1938, 5, 157.
- (9) ZKLINSKI, TUROWA POLLAK, *Ber.*, 1925, 58, 1295.
LINTSTRAD, MILLIDGE WALPOLE, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1151.
- (10) L. PALPRAY et S. SABETAY, *C. R.*, 1939, 208, 109.

(Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann.
Usine de Villers-Saint-Paul.)

(*) Note à la correction des épreuves : Un essai de déshydrogénation exécuté à une température moyenne de 195° (mesurée dans le liquide) a donné 50% d'hexacène brut cristallisé après 90 heures de marche).

N° 124. — Pli cacheté n° 768. Déposé le 19 novembre 1938 (1). L'action du soufre sur les benzologues de l'anthracène (2); par Charles MARSCHALK.

La présente note a pour but de prendre date de la découverte d'une réaction intéressante que nous avons observée au cours d'autres travaux, réaction dont l'éclaircissement demandera probablement une étude d'assez longue durée.

Dans le but de déshydrogéner un hydrocarbure nouveau que nous considérons comme un hexa ou tétrahydro-heptacène linéaire (1), nous l'avions entre autres soumis à l'action du soufre en milieu nitrobenzénique. Au lieu de l'hydrocarbure aromatique fondamental, il se formait assez rapidement une substance verte microcristalline excessivement peu soluble dans les solvants et, de ce fait difficile à purifier. Elle était exempte d'azote, mais accusait une forte teneur en soufre.

Dans le trichlorobenzène le résultat final semblait être le même quoique bien plus long à se produire.

Le solvant ne participe donc pas comme constituant à la formation de la substance verte.

La même réaction se produisait avec le dihydroheptacène orangé (formule I) que nous avons décrit récemment (1) en donnant un produit particulièrement bien cristallisé.

Par la suite nous avons constaté que cette réaction n'était pas limitée à la série de l'heptacène linéaire, mais qu'elle se produisait d'une manière analogue avec un hydrohexacène linéaire (P. F. immédiat 369-370°) que nous venions de préparer par pyrolyse réductrice d'une tétraoxyhexacène-quinone (travail encore inédit); elle pouvait également être appliquée avec succès en dihydropentacène (formule II) et au dihydronaphtacène (formule III) tous deux connus (2).

Tous les produits de ces réactions sont verts ou vert olive et, chose plutôt rare pour des produits de sulfuration directe, bien cristallisés dès leur formation.

Le plus accessible parmi eux et le plus maniable est pour l'instant le dérivé du pentacène linéaire. Il se forme facilement et avec un bon rendement; malgré sa très faible solubilité dans les solvants il peut encore être purifié par cristallisation du nitrobenzène.

Cette substance est donc toute désignée pour servir de point de départ à l'étude du mécanisme de la réaction fondamentale.

Il est à peu près certain que les hydrures d'hydrocarbures mentionnés sont déshydrogénés dans une première phase de la réaction.

C'est ainsi que l'hydronaphtacène est d'abord transformé en naphtacène (formule IV).

(1) Ouvert à la séance du 24 mars 1939: voir P. V. de cette séance.

(2) Dans nos recherches concernant l'action du soufre sur les benzologues de l'anthracène, nous faisons sciemment abstraction des possibilités de photosulfuration, ayant appris du Professeur Dufraisse qu'il avait déjà envisagé cette étude.

Lorsqu'on fait réagir le soufre en solution trichlorobenzénique sur le naphtacène lui-même ou le pentacène on aboutit aux mêmes produits finaux.

Ni l'oxygène de l'air ni la lumière n'interviennent dans ces réactions car les produits verts se forment tout aussi bien en absence d'air et de lumière par exemple dans une atmosphère de CO_2 . Ils doivent donc être exempts d'oxygène et ne contenir que les éléments carbone, hydrogène et soufre.

Contrairement à ce qu'il était permis d'espérer le dihydroanthracène et l'anthracène lui-même semblent ne pas réagir de la même manière avec le soufre, du moins nous n'avons pas pu obtenir jusqu'à présent de substances ayant un caractère analogue. L'action du soufre sur les produits de substitution de l'anthracène n'a pas encore été examinée.

Les produits de sulfuration directe de l'anthracène ont du reste fait l'objet de différents brevets allemands (3) et selon l'aveu même de ces brevets l'étude du mécanisme de ces réactions a bien permis d'en déceler la complexité, d'en isoler différentes phases, de favoriser la formation des produits techniquement intéressants, mais l'insolubilité de ces substances dans les solvants les rend impropres à la purification et à une étude scientifique approfondie.

• Les produits de la réaction entre les « acènes » et le soufre n'ont pas le caractère de colorants au soufre ou de colorants à cuve ; dans les conditions habituelles ils ne se laissent réduire ni par le sulfure de sodium ni par l'hydrosulfite alcalin, d'autre part ils n'ont plus le caractère des « acènes » correspondants, ce sont des produits stables ; la photooxydabilité et le caractère diénique, les spectres d'absorption typiques des hydrocarbures fondamentaux ont disparu, il est donc certain que l'attaque par le soufre entraîne une modification de la position méso.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que ce sont les acènes supérieurs qui réagissent le plus rapidement avec le soufre, la transformation du naphtacène par exemple est bien plus lente que celle du pentacène. Ce fait semble indiquer un parallélisme entre la vitesse de réaction et le degré d'activité de la position méso des « acènes ».

Il serait pourtant prématuré d'émettre des hypothèses sur la constitution des nouvelles substances avant d'en avoir fait une étude approfondie.

La teneur élevée en soufre du dérivé du pentacène (41,65 0/0) permet de prévoir une constitution complexe car elle correspond à environ 6 atomes de soufre pour une molécule de pentacène.

L'étude de cette réaction paraît séduisante car on ne connaît que peu de substances bien définies uniquement composées de carbone, d'hydrogène et de soufre, formés par la simple action du soufre sur des hydrocarbures aromatiques exempts des chaînes latérales.

Celles que nous avons préparées ont par surcroît l'intérêt d'avoir une coloration intense et d'être des individus chimiques bien cristallisés et non pas des mélanges mal définis comme la plupart des produits de sulfuration colorés (colorants au soufre).

Le fait d'être des produits d'une réaction générale, commune à plusieurs séries d'hydrocarbures, rehausse encore l'intérêt de ces

substances dont l'étude permettra de caractériser et d'utiliser une propriété jusqu'ici inconnue des hydrocarbures polynucléaires, des benzologues et l'anthracène en particulier.

Nous nous bornerons pour l'instant à décrire la préparation du produit de sulfuration du pentacène linéaire qui le premier fait l'objet de nos investigations.

Le même mode opératoire peut en principe être appliqué aux autres benzologues de l'anthracène et leurs hydrures, le naphtacène, l'hydrohexacène, les hydroheptacènes.

Les substances vertes et cristallines qui résultent de ces réactions feront l'objet d'une communication ultérieure.

Action du soufre sur le dihydropentacène.

Une solution de 0,5 g. de dihydropentacène, 0,5 g. de soufre dans 10 cm³ de trichlorobenzène est chauffée à reflux pendant 10 à 15 heures. Après 1 à 2 heures de chauffage déjà on peut observer la formation d'un précipité cristallin qui augmente au cours de la réaction. La solution violacée dans le début vire à l'olive puis au vert. La transformation se fait avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On filtre chaud, lave au trichlorobenzène puis à l'alcool. Aiguilles vert olive (Rendement = 0,65 g.) très peu solubles dans les solvants. On recristallise de 2000 parties de nitrobenzène.

Selon que l'on refroidit rapidement ou très lentement on obtient un produit en prismes vert mousse ou vert foncé presque noir à l'œil nu (Rendement = 0,4 g.). Sa solution nitrobenzénique est verte, son spectre d'absorption ne montre pas de bandes caractéristiques. Sa solution dans l'acide sulfurique concentré est verte; elle vire assez rapidement au gris-bleu; par précipitation sur glace on obtient des flocons vert olive qui ne forment de cuve ni avec le sulfure de sodium ni avec l'hydrosulfite alcalin et ne subissent avec ces réactifs aucun virage notable.

Le point de fusion de cette substance n'a pu être déterminé, à 450° elle ne fond pas encore. Sa teneur en soufre est de 41,650/0; elle se comporte comme un pigment vert.

Action du soufre sur le pentacène.

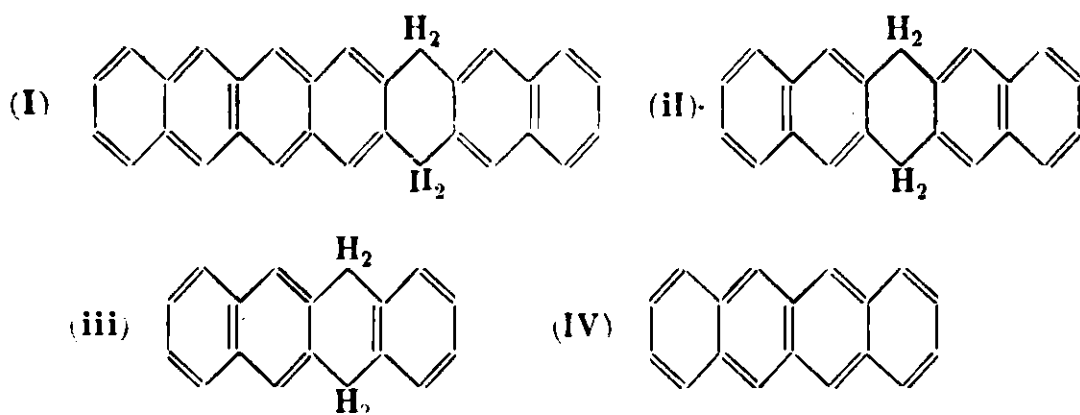
Une solution de 0,2 g. de pentacène (bleu-violet) 0,2 g. de soufre dans 10 cm³ de trichlorobenzène est chauffée à reflux dans un courant de gaz carbonique.

La solution rouge violacée est décolorée après 1 heure de chauffe déjà. Elle prend une teinte olive et on observe la formation de petits cristaux vert olive. Après 3 heures d'ébullition l'essai est traité comme le précédent.

Le produit de la réaction après recristallisation du nitrobenzène a les mêmes caractéristiques que le produit de sulfuration dérivé du dihydropentacène.

Contrairement à l'hydrocarbure initial (le pentacène) cette subs-

tance est stable en solution en présence d'air et de lumière et n'est pas modifiée par l'addition d'anhydride maléique.



BIBLIOGRAPHIE

(1) C. MARSCHALK, *Bull.* [5], 1938, 5, 306. — C. MARSCHALK, 18^e Congrès de Chimie Industrielle, Nancy. Communication intitulée « Etudes dans la série de l'Heptacène Linéaire ».

(2) Voir C. DUPRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull.*, 1936, 3, 1880, 1891. — E. CLAH, FR. JOHN, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1929, 62, 3023, 3027. — Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 1938, 5, 157.

(3) Brevets allemands n° 186.996 B.A.S.F. 242.029 et 247.416. CASSELLA et C° 480.377 I. G.

(Villers, le 16 novembre 1938.

Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann.)

N° 125. — Note sur la réduction des aldéhydes α -éthyléniques; par J. WIEMANN.

(1.4.1939.)

Dans un travail antérieur j'ai montré que deux aldéhydes α -éthyléniques $R-CHO$ et $R'-CHO$ se condensaient par réduction en donnant un glycol mixte $R-CHOH-CHOH-R'$. Wiemann J. (*Ann. Chim.* [11], 1936, 5, 276).

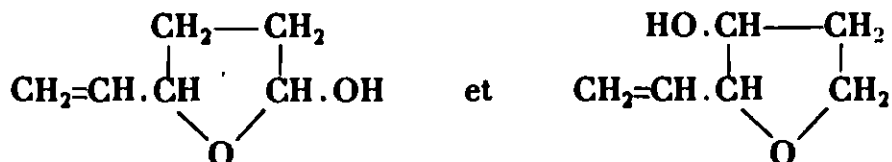
J'ai supposé que la condensation se faisait à partir des deux radicaux $R-CHOH-$ et $R'-CHOH-$, ceux-ci se formaient par la réduction des formes activées : $R-\overset{(+)}{CH}-\overset{(-)}{O}$ et $R'-\overset{(+)}{CH}-\overset{(-)}{O}$.

Or dans les aldéhydes α -éthyléniques la double liaison éthylénique doit se polariser par résonance avec la double liaison aldéhydique et l'on doit arriver à la forme activée suivante :

$R_1-\overset{(+)}{CH}-\overset{(-)}{CH}-\overset{(+)}{CH}-\overset{(-)}{O}$. Par réduction (gain d'électricité négative), puis fixation d'ions H^+ sur les pôles négatifs, on doit arriver au radical monovalent : $R_1-\overset{(+)}{CH}=\overset{(-)}{CH}-CHOH-$ ou au radical bivalent : $R_1-\overset{(+)}{CH}-\overset{(-)}{CH_2}-CHOH-$

Dans le travail cité je n'étais arrivé qu'au radical monovalent.

Il semblait possible, par réduction à un potentiel plus élevé que celui du zinc employé dans le travail cité, d'arriver au radical bivalent. C'est ce que je crois avoir obtenu dans le cas de la réduction de l'acroléine par le magnésium; l'identification du produit obtenu, faite en collaboration avec M. Glacet, sera décrite incessamment. Elle donne le produit attendu; le radical bivalent se fixe par ses deux liaisons sur la double liaison aldéhydique d'une autre molécule d'acroléine, et l'on obtient les deux isomères :



La réaction citée a été généralisée par M. Glacet à l'aldéhyde crotonique. Et nous sommes en train de la réaliser par fixation sur des molécules différentes de celles ayant été réduites.

N° 126. — Recherche du cérium et dosage de petites quantités au moyen de l'orthophénanthroline ferreuse; par G. CHARLOT.

(24.3.39.)

Le cérium tétravalent est un oxydant très énergique en milieu acide fort. Le potentiel normal du système oxydo-réducteur $\text{Ce}^{+++}/\text{Ce}^{++++}$ est de 1,46 v. en milieu sulfurique normal (1).

Parmi les indicateurs d'oxydo-réduction l'un d'entre eux, l'*o*-phénanthroline ferreuse vire en milieu très oxydant : 1,15 v.-1,20 v. à $p_{\text{H}}\text{O}$ (2).

Ce^{++++} fait virer l'*o*-phénanthroline ferreuse du rouge au bleu pâle.

Cette propriété est utilisée dans de nombreux dosages. Nous avons songé à l'utiliser pour la recherche du cérium et pour le dosage de petites quantités.

I. Recherche du cérium.

Mode opératoire. — Indicateur. — Dissoudre dans l'eau trois molécules-grammes d'*o*-phénanthroline $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2$ pour une molécule-gramme de sulfate ferreux $\text{SO}_4\text{Fe} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Concentration usuelle 0,025 $[(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{++}$ par litre.

Transformation en Ce^{++++} . — Le cérium n'est oxydé en Ce^{++++} qu'au moyen d'un oxydant très énergique. Nous employons le bismuthate de sodium (3).

Chauffer le solide ou la solution en milieu sulfurique normal avec un peu de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ et un peu de bismuthate jusqu'à dégagement gazeux violent. Filtrer. Ajouter à la solution une goutte de l'indicateur. En l'absence de cérium, la solution se colore en rouge. En sa présence, l'indicateur vire au bleu pâle.

Remarques. 1. — Parmi les ions courants, seuls MnO_4^- (potentiel

normal 1,6 v.), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ (1,3 v.) et VO_3^- (1,2 v.) sont suffisamment oxydants pour agir sur l'*o*-phénanthroline ferreuse.

2. — Les ions Cl^- gênent l'oxydation par le bismuthate. Il faut s'en débarrasser en ajoutant un excès de bismuthate et en faisant bouillir jusqu'à cessation de dégagement de chlore.

Limite de sensibilité. — Pour 10 cm^3 de solution on obtient une teinte perceptible avec une goutte d'indicateur 0,001 M. Il suffit de 5 gouttes de Ce^{++++} N/300 pour obtenir la décoloration, soit 0,1 milligramme de cérium.

Dans 100 cm^3 de solution on peut déceler 0,2 à 0,3 milligramme de cérium, soit 2 à 3 milligrammes par litre.

II. Dosage de petites quantités de cérium.

En l'absence de Mn, Cr, V on peut doser le cérium au moyen de l'*o*-phénanthroline ferreuse utilisée comme liqueur titrante.

Mode opératoire. — Oxyder comme précédemment le cérium à l'état de Ce^{4+} en solution sulfurique normale. Faire tomber la solution d'*o*-phénanthroline ferreuse contenue dans une burette jusqu'à teinte rose.

Précision. — Pour un volume de 100 cm^3 , on peut titrer à une goutte de phénanthroline 0,005 M près, soit à 0,25 milligramme de cérium près.

Le volume de la solution et la concentration de l'acide peuvent varier dans de grandes proportions. Titrer l'*o*-phénanthroline ferreuse au moyen d'une solution cérique étalon dans des conditions voisines d'acidité et de concentrations.

Faire un essai à blanc avec le bismuthate pour s'assurer de sa pureté.

BIBLIOGRAPHIE

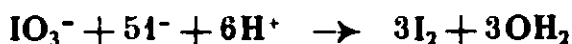
- (1) KUNZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 98.
- (2) WALDEN, HAMMETT et CHAPMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 3908; *Ibid.*, 1933, 55, 2649.
- (3) METZGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1909, 31, 523. Voir aussi WILLAND et YOUNG, *Ibid.*, 1928, 50, 1379.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 127. — Note de Laboratoire. Sur un dosage iodométrique de l'acidité des vins; par Pierre VIÈLES.

(21.4.1939.)

I. *Principe.* — Les diverses méthodes employées pour titrer l'acidité des vins présentant toutes certains inconvénients, j'ai cherché à appliquer à ce dosage la détermination iodométrique des acidités (1). Cette méthode utilise la réaction :



Mais, dans le cas actuel, il faut opérer par retour : 1° parce que l'on dose des acides faibles (2), 2° parce que le vin étant un milieu réducteur, il ne doit jamais exister d'iode libre. Le vin est donc traité par un mélange d'iodure, iodate et thiosulfate et le thiosulfate en excès est titré par l'iode.

II. *Liqueurs utilisées.* — 1° SO_4H_2 $n/10$ exact; 2° liqueur « ioda-cidimétrique » $n/5$ (*) renfermant par litre : IO_3K 7,6 g.; IK 50 g.; $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{OH}_2$ 49,6 g.; 2° liqueur d'iode $n/20$.

Il est inutile que les liqueurs 2 et 3 soient rigoureusement exactes, car on les étalonnera de la façon suivante :

a) La liqueur iodacidimétrique est titrée par l'iode, en présence d'amidon; soit V cm^3 d'iode exigés par 5 cm^3 de liqueur iodacidimétrique.

b) 5 cm^3 de liqueur iodacidimétrique additionnés de 5 cm^3 de SO_4H_2 $n/10$ sont titrés par l'iode en présence d'amidon et exigent v' cm^3 d'iode.

III. *Mode opératoire.* — Dans un petit flacon de 12 à 15 cm^3 bouchant à l'émeri, on introduit 5 cm^3 de vin et 5 cm^3 de liqueur iodacidimétrique, on agite, complète avec de l'eau distillée fraîchement bouillie, bouche et laisse au repos à la température ordinaire (les vins nouveaux seront préalablement débarrassés du gaz carbonique). Au bout de 24 heures, on verse le contenu du flacon dans un verre à précipités à fond large, on rince le flacon avec 5 cm^3 d'eau distillée puis avec 5 cm^3 d'empois d'amidon. On titre par l'iode $n/20$. La coloration du mélange ne gêne pas et l'on apprécie sans difficulté le virage de l'amidon à 0,05 cm^3 d'iode près; on pourrait d'ailleurs diluer davantage si l'on jugeait nécessaire. Il faut apprécier le virage instantané, car au bout d'une minute, une décoloration, due aux matières réductrices du vin, se produit.

Si v est le volume d'iode nécessaire, l'acidité du vin en g. par litre de SO_4H_2 est :

$$a = 4,9 \cdot \frac{V - v}{V - v'} \text{ ou, en posant :}$$

$$\frac{4,9 V}{V - v'} = p \quad \text{et} \quad \frac{4,9}{V - v'} = q \quad a = p - qv.$$

Cette dernière formule est plus commode pour des dosages en série, p et q étant les constantes d'étalonnage des liqueurs.

IV. *Résultats.* — Ce mode opératoire conduit à des résultats expérimentaux fort bien définis.

Les acidités trouvées par cette méthode iodométrique ont été constamment *un peu plus fortes que celles déterminées selon la méthode officielle*, par touches sur papier de tournesol. Mais cette méthode officielle prête à diverses critiques, tant du point de vue théorique que sous le rapport de la reproductibilité des résultats d'un expérimentateur à l'autre.

(*) La normalité acide d'un vin n'excède jamais 1/5.

Voici les résultats obtenus pour le dosage de l'acidité de quatre échantillons de vins rouges selon les trois méthodes usuelles et selon la méthode iodométrique.

Echantillon	Tourneol (M. officielle)	Phtaléine	Acidimètre Bernard	Iodométrie
I	5,81	6,2	5,88	5,91
II	3,82	4,3	4,10	4,07
III	5,50	5,8	5,60	5,72
IV	5,10	5,45	5,30	5,40

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KJELDAHL, *Z. anal. Chem.*, 1883, 22, 336. — SAND et EISENLOHR, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 52, 87. — SAND et KÄSTLE, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 52, 101. — CARRIÈRE et DELPLA, *Bull. Soc. Chim. France* (5), 1936, 4, 808.
 (2) KOLTHOF et BOSCH, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1928, 47, 861, *Chem. Weekb.*, 1926, 26, 260.

(Faculté des Sciences de Montpellier. Institut de Chimie.)

BIBLIOGRAPHIE

Generalregister VIII über die Jahrgänge 1930-1934 des Chemischen Zentralblattes. Teil IV, Sachregister. Herausg. von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1938, 3288 p. Prix : 240 R. M. (320 R. M. en Allemagne, Suisse et Palestine).

La documentation chimique vient de s'enrichir d'un important travail : l'Index quinquennal par matières du Chemisches Zentralblatt 1930-1934. Le huitième « Generalregister » se trouve ainsi achevé, ses trois parties (auteurs, brevets, formules) ayant déjà paru précédemment.

Les deux volumes que la rédaction du Zentralblatt nous présente aujourd'hui contiennent, sur 3288 pages, près de 300.000 références, groupées selon un principe qui unit d'une manière particulièrement heureuse les facilités d'un classement alphabétique aux agréments d'une classification systématique. Selon ce système (qui a été inauguré dans l'index quinquennal précédent, et qui depuis a été développé et assoupli) les mots-vedettes se suivent, en effet, alphabétiquement, on les atteint donc sans hésiter. Mais, lorsque sous l'un d'eux, les références se multiplient par trop, elles sont groupées systématiquement, ce qui éclaire singulièrement les différentes rubriques et réduit le temps de la recherche à des proportions tout à fait acceptables. Ouvrons au hasard : la rubrique « Cellulosederivate » qui s'étend sur douze pages, se subdivise d'abord en quelques chapitres généraux (préparation, travail, utilisation). Puis viennent énumérés alphabétiquement, les différents dérivés, dont chacun est de nouveau subdivisé méthodiquement

s'il en est besoin. Les rubriques exceptionnellement longues — comme celle du fer qui comprend soixante-quatre pages — sont même précédées d'une petite table des matières individuelle qui rend la recherche presque instantanée. Il va de soi que de nombreux renvois relient entre eux les différents mots-vedettes, de sorte qu'il est pratiquement impossible de passer à côté d'une référence susceptible de vous être utile. L'on ne saurait assez féliciter le Dr M. Pflücke, qui a mis au point ce système de classement, d'avoir su l'équilibrer avec un art aussi consommé et une science aussi parfaite des besoins du lecteur. Il vient au-devant du chercheur, et même fort loin, et lui épargne ce labeur fastidieux auquel l'astreignent les tables où le bon sens a été immolé aux exigences impitoyables d'un système de classification prétendue logique. Il n'y a aucun doute que ces nouvelles tables du Zentralblatt trouvent le meilleur accueil dans les milieux chimiques du monde entier.

P. B.

Inhibitorwirkungen ; eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen ; (L'inhibition ; exposé des phénomènes de catalyse négative en solution) ; par Karl WEBER. Tome 40 de la série « Die chemische Analyse » ; (XII + 191 p.), Enke, éditeur, Hasenbergsteige 3, Stuttgart.

Titres des chapitres : extinction des fluorescences ; inhibition des réactions photochimiques ; inhibition des autoxydations ; inhibition des réactions thermiques ; autres inhibitions. Une liste bibliographique et des index complètent l'ouvrage.

Dans ce livre, édité sous le signe de la chimie analytique, six pages seulement sont consacrées aux applications analytiques de l'inhibition. Mais on s'est depuis longtemps accoutumé à entendre parler de chimie générale à propos de chimie analytique, et le Pr. Böttger, directeur de la collection « Die chemische Analyse », expose, dans une remarque liminaire, que sa décision d'éditer le livre de Weber se fonde sur l'opinion que les phénomènes d'inhibition prendront, en analyse, une importance croissante, mais aussi sur la conviction que les chimistes, et les analystes en particulier, ne réfléchiront jamais trop au problème général de la réaction chimique et ne perdront jamais leur temps en s'instruisant de phénomènes et de techniques qui ne font pas encore partie de leur routine familière.

Donc l'auteur consacre quelques pages aux applications analytiques de l'extinction de la fluorescence : généralités sur les conditions d'emploi du phénomène ; exemples (dosage des nitrites dans les saumures par extinction de la fluorescence du naphthionate de sodium ; dosage d'alcaloïdes ; perturbation, par certains ions, des dosages effectués en présence d'indicateurs fluorescents). Plus loin quelques pages de généralités contiennent, avec le rappel de faits connus (stabilisation de solutions titrées par addition d'inhibiteurs, dosage d'inhibiteurs par leur action inhibitrice même, etc.) l'exposé des idées de l'auteur sur l'avenir analytique de l'inhibition des réactions. Weber exprime l'espoir que l'on arrivera à inhiber des

précipitations, ce qui permettrait d'obtenir, par un moyen détourné, des caractères qualitatifs spécifiques, et des dosages plus aisés. Certaines précipitations, en effet, constituent le terme visible de réactions compliquées dont une étape au moins est susceptible d'inhibition : ainsi la précipitation, citée par l'auteur, de Cl_2Hg_2 à partir de Cl_2Hg sous l'action d'acide oxalique activé par oxydation permanganique partielle est aisément contrariée par divers produits organiques. Mais il est assez difficile de suivre l'auteur lorsqu'il expose (p. 171) que « les nombreux cas de dissimulation utilisés dans la pratique analytique ne doivent pas tous s'expliquer par la formation de complexes entre la substance dissimulée et le réactif dissimulant, et que des effets d'inhibition pourraient bien intervenir » et lorsqu'il insinue « qu'il est au moins curieux que la précipitation sous forme d'hydroxyde, de carbonate et de phosphate des métaux du troisième groupe soit fortement entravée par les alcools supérieurs, comme la mannite, qui sont connus pour leur action inhibitrice ». Il ne faut pas perdre de vue que les effets d'inhibition sont le pins souvent exercés par de faibles doses de substance, alors que la précipitation des sels énumérés par Weber ne peut être empêchée que par un excès stoechiométrique souvent considérable du réactif dissimulant. Il n'en est pas moins bon d'attirer l'attention des analystes sur le fait que la complexité même des réactions de précipitation peut en atténuer le caractère inéluctable, nous avons d'autant plus de moyens d'agir sur un phénomène que celui-ci est plus compliqué.

Mais il ne faut pas oublier que l'essentiel du livre est un exposé de la catalyse négative homogène en solution. L'auteur a apporté une contribution personnelle à l'étude de l'extinction de la fluorescence de la désensibilisation photographique, et de diverses inhibitions, et l'on sent en bien des pages la marque directe de son expérience (cf. entre autres, p. 69, des indications sur la détermination et l'emploi des vitesses initiales, et sur la variation avec la température du domaine d'absorption des verres colorés). Les divers chapitres sont développés de façon claire et souvent approfondie. Par le soin constant de rapprocher et d'examiner de façon cohérente les divers groupes de phénomènes décrits le livre marque un intéressant effort de synthèse. On ne peut d'autre part que louer l'auteur de s'être étendu sur l'étude d'exemples particulièrement bien « débrouillés ». Ceci étant, on aurait mauvaise grâce à relever quelques erreurs, ou la méconnaissance de quelques antériorités, et l'on peut recommander la lecture ou la consultation de l'ouvrage de Weber à tous les chimistes que préoccupe la connaissance des mécanismes réactionnels.

J. GUÉRON.

Gmelins handbuch der anorganischen chemie, VIII^e édition.
Edité par Verlag Chemie G.m.b.H.. Berlin 1938.

Ce vaste traité, qui groupe l'ensemble des connaissances chimiques actuelles, vient de s'enrichir de quatre nouveaux fascicules :

N° 22, fascicule 6. Potassium. Un volume 26×18 de 154 pages, prix 21,75 RM. On trouvera dans ce volume tout ce qui concerne les alliages du potassium avec le lithium et le sodium, et l'étude des divers systèmes binaires dont les constituants sont les sels, tant minéraux qu'organiques, de ces métaux. Les propriétés physiques du *d*-tartrate de potassium et de sodium (sel de Seignette) font l'objet d'une longue considération. La bibliographie est arrêtée en septembre 1938.

N° 22, fascicule 7. Potassium. Un volume 26×18 de 107 pages, prix 16,50 RM. C'est le premier volume réservé à l'examen des méthodes industrielles de préparation des sels de potassium. Quelques pages sont consacrées à l'histoire et à la statistique de la production mondiale. Les différents procédés d'extraction et de purification mis en œuvre suivant la nature des minerais ou autres sources de sels potassiques sont longuement détaillés. La bibliographie est arrêtée en juin 1938.

N° 68, partie A, fascicule 1. Platine. Un volume 26×18 de 145 pages, prix 16,50 RM. La partie principale de ce volume porte sur la répartition du platine dans l'univers et à la surface de la terre. Les divers gisements sont considérés aussi bien du point de vue de l'association du platine avec les différents métaux que du point de vue de leur répartition topographique en Europe et en Asie. Une place relativement importante est faite à l'histoire du sujet. La bibliographie est arrêtée en décembre 1937.

N° 66. Osmium et Ekaosmium. Un volume 26×18 de 100 pages, prix 14,25 RM. C'est le seul volume de la collection qui soit consacré à l'osmium. On y trouve en particulier une longue description des propriétés physiques du métal, la constitution atomique de l'osmium et de ses ions, et d'abondants renseignements sur les sels complexes d'osmium. L'ouvrage se termine par quelques pages réservées à l'étude de l'ékaosmium (élément 94), que l'on obtient par bombardement de l'uranium par les neutrons. La bibliographie est arrêtée en août 1938.

M. BASSIÈRE.

NEUVIÈME RAPPORT

DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES

DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

par G. P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID
et R. WHITLAW-GRAY.

1938

Le présent rapport du Comité concerne la période de douze mois allant du 30 septembre 1937 au 30 septembre 1938 (1). Un seul changement a été fait à la table des poids atomiques, où le phosphore passe de 31,02 à 30,98,

Carbone. — MOLES et ESCRIBANO (*C. R. Acad. Sc.*, 1938, **207**, 66) ont déterminé à nouveau les densités de l'oxygène et de l'anhydride carbonique sous différentes pressions.

<i>Oxygène.</i>		<i>Anhydride carbonique.</i>	
1 atm.	0,5 atm.	1 atm.	0,5 atm.
1,42800	1,42832	1,97690	1,97016
1,42804	1,42839	1,97695	1,97011
1,42806	1,42828	1,97694	1,97015
1,42892	1,42830	1,97694	1,97013
1,42805	1,42828	1,97695	1,97011
1,42891	1,42828	1,97693	1,97016
1,42892	1,42831	1,97694	1,97014
1,42894			
1,42895			
Moyenne....	1,42894	1,97693	1,97014

L'extrapolation à la pression zéro donne les densités limites 1,42764 et 1,96334. Le poids moléculaire de l'anhydride carbonique est alors 44,007 et le poids atomique du carbone 12,007.

Azote. — MOLES et ROQUERO (*Anales Soc. Españ. Fis. Quim.*, 1937, **35**, 263) ont déterminé à nouveau les densités de l'oxygène et de l'ammoniac par une méthode employant un volumètre perfectionné. Les résultats sont rapportés à $g = 980,665$.

(1) Les auteurs de mémoires relatifs aux poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirages à part de leurs mémoires à chacun des quatre membres du Comité : le Professeur G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. ; le Professeur M. GUICHARD, Faculté des Sciences, 1. rue Victor-Cousin, Paris, France ; le Professeur O. HÖNIGSCHMID, Sophienstrasse 9/2, Munich, Allemagne ; le Professeur R. WHITLAW-GRAY, University of Leeds, Leeds, Angleterre.

Densité de l'ammoniac.

1 atmosphère

0,771422

0,771307

Moyenne..... 0,771400

Densité de l'oxygène.

1 atm.	0,67 atm.	0,50 atm.	0,33 atm.
1,42895	1,42836	1,42820	1,42810
1,42896	1,42855	1,42829	1,42802
1,42895	1,42840	1,42828	1,42800
1,42894	1,42854	1,42830	1,42806
1,42892		1,42826	
Moyenne..	1,42895	1,42851	1,42805

Par application de la méthode des moindres carrés, on obtient $D = 1,42760 + 0,001348 p$.

Carbone-azote-fluor. — MOLES (*Anales Soc. Españ. Fis. Quim.*, 1937, **35**, 134), soumet à une discussion critique les méthodes de la « densité limite » et de la « pression limite » pour la détermination des poids moléculaires et des poids atomiques ; à partir de résultats expérimentaux obtenus antérieurement, il trouve pour le carbone, l'azote et le fluor les poids atomiques suivants : C = 12,007 ; N = 14,008 ; F = 18,995.

Fluor. — MOLES et TORAL (*Z. anorg. Chem.*, 1938, **236**, 225) ont déterminé à nouveau les densités du fluorure de silicium sous différentes pressions. Le gaz était préparé : a) par pyrolyse du fluosilicate de baryum ; b) par la méthode de Gay-Lussac ; puis, après un traitement destiné à éliminer les traces d'acide fluorhydrique et d'humidité, il était sublimé un grand nombre de fois. Les valeurs moyennes obtenues avec deux ballons différents sont :

Densité du fluorure de silicium.

	760 mm.	570 mm.	380 mm.
	4,69041	4,67873	4,66708
	4,69049	4,67885	4,66707
	4,69053	4,67875	4,66704
	4,69042	4,67867	4,66699
	4,69054	4,67882	4,66706
	4,69051		4,66708
Moyenne...	4,69049	4,67877	4,66705

L'extrapolation à la pression zéro donne une densité limite de 4,64361. Le poids moléculaire du fluorure de silicium est alors 104,085, à partir duquel, si l'on prend Si = 28,065 (valeur internationale) on obtient F = 19,005 ; ou, avec Si = 28,104 (valeur moyenne des résultats de HÖNIGSCHMID (*Z. anorg. Chem.*, 1924, **141**, 101) et de WEATHERILL et BRUNDAGE (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 3932), F = 18,995.

Phosphore. — HÖNIGSCHMID et MENN (*Z. anorg. Chem.*, 1937, **235**, 129) ont préparé l'oxychlorure de phosphore à l'argent et au chlorure d'argent. De l'oxychlorure commercial, après avoir été chauffé avec de l'anhydride phosphorique afin d'éliminer le pentachlorure, puis fractionné par cristallisation pour éliminer le trichlorure, était soumis à une série de distillations avec des colonnes à fractionnement, dans des appareils en verre préalablement vidés qui permettaient de séparer dans chaque distillation les fractions de tête et de queue ainsi qu'un échantillon de la portion moyenne.

Les échantillons destinés à l'analyse étaient scellés dans des ampoules de verre qui étaient pesées dans l'air et dans l'eau, et brisées sous l'ammoniaque dans un flacon fermé. Les fragments de verre étaient alors recueillis et pesés ; après acidification, on comparait la solution à l'argent et au chlorure d'argent selon le procédé habituel.

Poids atomique du phosphore.

N° de la fraction	Fraction	POCl ₃	Ag	POCl ₃ : 3 Ag	Poids at. de P	AgCl	POCl ₃ : 3 AgCl	Poids at. de P
4	Moyenne	2,59943	5,48600	0,473830	30,979			
7	Tête	3,88813	8,20582	0,473828	30,978			
9	Moyenne	2,61334	5,51549	0,473819	30,976			
10	Moyenne	3,05680	6,45125	0,473831	30,980			
11	Tête	4,13618	8,72923	0,473831	30,980			
11	Moyenne	2,83672	5,98674	0,473834	30,981			
11	Queue	2,89597	6,10734	0,473851	30,986	8,11409	0,356634	30,985
14	Tête	2,76953	5,84509	0,473822	30,977	7,76009	0,356618	30,979
14	Moyenne	3,09822	6,53853	0,473840	30,983	8,68750	0,356630	30,984
14	Queue	3,93788	8,31040	0,473850	30,986	11,04238	0,356615	30,977
15	Tête	3,91543				10,97914	0,356624	30,981
15	Moyenne	2,50130				7,01398	0,356616	30,078
15	Queue	1,97087	4,17195	0,473848	30,985	5,54346	0,356613	30,977
18	Tête	2,41031	5,10601	0,473816	30,975	6,78122	0,356609	30,975
19	Moyenne	2,25215	4,75296	0,473842	30,983	6,31508	0,356631	30,984
18	Queue	3,80839	7,82625	0,473840	30,983	10,39819	0,356628	30,983
19	Moyenne	1,90221	4,01461	0,473822	30,977	5,33387	0,356629	30,983
19	Queue	3,72114				10,43428	0,356626	30,982
Moyenne....				0,473833	30,981		0,356623	30,981

La valeur moyenne donnée par les fractions de tête est 30,978 ; celle provenant des fractions intermédiaires est 30,979 ; les fractions de queue fournissaient des nombres légèrement plus élevés, diminuant à mesure que progressait le fractionnement. Les auteurs pensent que la valeur 30,978 représente le meilleur résultat de leur travail. Ce nombre est en accord très étroit avec celui trouvé par RICHIE à partir de la densité de la phosphine (voir le rapport pour 1930). ASTON donne comme effet de condensation du phosphore — 5×10^{-5} . En admettant que le phosphore est un élément simple, et en prenant comme facteur de conversion à l'échelle chimique 1,00027, le poids atomique est 30,976. Il semble donc certain que la valeur internationale 31,02 est trop élevée. En conséquence, le poids atomique de la table internationale est modifié et devient 30,98.

Rubidium. — BREWER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 691) trouve, au moyen d'un spectroscope de masse, que le rapport

$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ dans les sources naturelles est 2,61. En utilisant le facteur de conversion 1,00027 et les coefficients de condensation 8,7 et 8,9 on a un poids atomique de 85,456, qui est légèrement plus faible que la valeur internationale, 85,48.

Ruthénium (1). — GLEU et REHM (*Z. anorg. Chem.*, 1927, 235, 352) ont procédé à une révision du poids atomique du ruthénium en analysant le chlorure de ruthénium^{III} purpuréo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, sel qui est stable et qui cristallise bien et sans eau de cristallisation. Des quantités pesées du sel, séché à 110°, étaient réduites au rouge vif dans un courant d'hydrogène: le métal résultant était pesé à son tour.

Le chlorure purpuréo, séché à 110° durant quatre jours est, suivant les déclarations des auteurs, exceptionnellement sec et pratiquement indécomposé, bien qu'à des températures plus élevées, par exemple à 130°, on puisse mettre en évidence une décomposition marquée.

GLEU et REHM estiment que l'incertitude due à un séchage incomplet et à une décomposition partielle peut se monter à 0,01-0,02 0/0 du poids du sel.

Poids atomique du ruthénium.

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$	Ru (g.)	Ru : $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$	Poids at. de Ru
0,71170	0,21581	0,34538	101,05
0,66212	0,22872	0,34545	101,08
0,52131	0,18014	0,34555	101,13
0,37477	0,12942	0,34533	101,03
0,74003	0,25567	0,34549	101,10
0,51860	0,17916	0,34547	101,09
0,55504	0,19189	0,34572	101,21
0,57077	0,19707	0,34527	101,00
0,52431	0,18107	0,34535	101,04
0,73077	0,25247	0,34549	101,10
0,67518	0,23317	0,34535	101,04
Moyenne....			0,34544 101,08

L'erreur possible admise par les auteurs sur le poids du chlorure purpuréo, 0,02 0/0, correspond à 0,03 unités au moins du poids atomique du ruthénium. D'autre part, les détails donnés par eux sur la préparation du sulfate d'hexamine, à partir duquel ils obtiennent le chlorure purpuréo, sont très insuffisants. En conséquence, compte tenu aussi de l'incertitude de la valeur fournie par la spectrographie de masse, le Comité pense qu'il serait déraisonnable de modifier la valeur du poids atomique du ruthénium dans la table.

Néodyme. — HÖNIGSCHMID et WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1938, 235, 220) ont comparé le chlorure anhydre de néodyme à l'argent et au chlorure d'argent; ils utilisaient deux échantillons de néodyme purifiés par FEIT (FEIT et PRZIBYLLA, *Z. anorg. Chem.*, 1905, 43, 202). L'examen du spectre de rayons X par I. NODDACK montre que ce produit ne contient pas plus de 0,04 0/0 de terres rares étrangères. La précipitation répétée de l'oxalate en solution fortement acide permettait d'éliminer les impuretés courantes. Le chlo-

(1) Cf. note p. 1140.

rure était préparé par dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique et précipitation par le gaz chlorhydrique à la température de la glace fondante.

On procédait alors à la déshydratation lente à température modérée, dans un courant de gaz chlorhydrique sec, suivie dans certains cas par un chauffage à 450°, dans les autres cas par une fusion rapide.

La comparaison avec l'argent et le chlorure d'argent avait lieu suivant les procédés conventionnels. Les poids donnés sont rapportés au vide.

Poids atomique du néodyme.

Cl₃Nd séché à 450°

Echantillon	Cl ₃ Nd	Ag	Cl ₃ Nd : 3 Ag	Poids at. de Nd	ClAg	Cl ₃ Nd : 3 ClAg	Poids at. de Nd
I	2,27815	2,94163	0,77445	144,273	3,90844	0,58288	144,274
I	2,49290	3,21892	0,77415	144,273	4,27688	0,58288	144,273
II	3,18825	4,11686	0,77444	144,268	5,47000	0,58286	144,266
II	3,59299	4,63933	0,77446	144,276	6,16424	0,58288	144,272
Moyenne.....			0,77445	144,272		0,58288	144,272

Cl₃Nd fondu

I	3,63095	4,68846	0,77445	144,270	6,22951	0,58286	144,267
II	4,31489	5,57154	0,77445	144,273	7,40277	0,58288	144,272
II	5,95113	5,40171	0,77447	144,279	6,77862	0,58288	144,274
Moyenne.....			0,77446	144,274		0,58287	154,271
Moyenne générale.....				144,273			144,271

La moyenne de toutes les expériences est en accord avec celle trouvée en 1911 par BAXTER et CHAPIN, et avec la valeur internationale.

ASTON (*Proc. Roy. Soc. A*, 1934, 146, 46) trouve 143,5 à partir des rapports d'abondance et du coefficient de condensation. Deux isotopes additionnels ont été récemment découverts par DEMPSTER (*Phys. Rev.*, 1937, 51, 289) et par MATTAUCH et HAUCK (*Naturwiss.*, 1937, 25, 781). Ces derniers ont révisé les rapports d'abondance d'ASTON et trouvent pour poids atomique 144,29.

Europium. — BAXTER et TURMMLER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 602) ont publié de nouveaux détails sur l'analyse du chlorure européen (voir huitième rapport de ce Comité). La substance initiale, reconnue spectroscopiquement pure par KING, était transformée en nitrate cristallisé, précipitée sous forme d'oxalate, et amenée à l'état de trichlorure cristallisé. Le trichlorure était alors transformé en dichlorure par séchage et fusion dans l'hydrogène et le gaz chlorhydrique. Après dissolution et oxydation, on procédait à la comparaison avec l'argent. La densité du dichlorure, déterminée en vue de ramener les poids au vide, était de 4,87.

Poids atomique de l'euporium.

Cl ₂ Eu	Ag	Cl ₂ Eu : 2Ag	Poids at. de Eu
2,37130	2,29561	1,032971	151,960
3,08194	2,98354	1,032981	151,962
2,81858	2,72847	1,032926	151,972
4,88934	4,73340	1,032945	151,954
4,71094	4,58053	1,032981	151,962
4,76278	4,61057	1,033013	151,969
4,18924	4,05537	1,033011	151,968
2,96223	2,86766	1,032978	151,961
	Moyenne.....	1,032968	151,963

KAPFENEERGER (*Z. anorg. Chem.*, 1938, **238**, 273) a, lui aussi, analysé le chlorure européen. L'euporium était précipité à l'état de sulfate européen par électrolyse à partir d'une fraction de terres rares qui en contenait environ 1 0/0, et qui était constituée principalement par du samarium et du gadolinium. On ramenait alors l'euporium à l'état européen et on procédait à une nouvelle réduction. Ce processus fut répété un grand nombre de fois, jusqu'à ce qu'un examen du spectre de rayons X par NODDAR montrât qu'il restait seulement 0,03-0,04 0/0 de gadolinium et 0,02-0,03 0/0 de samarium. La suite de la purification comprenait la précipitation par l'acide oxalique et la cristallisation à l'état de chlorure européen. Le chlorure anhydre était préparé dans certaines expériences par chauffage graduel du trichlorure dans l'hydrogène et le gaz chlorhydrique secs au-dessous du point de fusion du trichlorure, dans d'autres expériences par fusion finale dans la même atmosphère. L'analyse par comparaison avec l'argent était effectuée de la manière décrite par BAXTER et TUEMMLER, avec cette différence que KAPFENEERGER déterminait aussi le chlorure d'argent. Les poids sont rapportés au vide.

Poids atomique de l'euporium.

Cl ₂ Eu	Ag	Cl ₂ Eu : 2Ag	Poids at. de Eu	ClAg	Cl ₂ Eu : 2ClAg	Poids at. de Eu
1,60119	1,55044	1,032733	151,908	2,06015	0,777220	151,896
2,15842	2,00010	1,032687	151,899	2,77705	0,777235	151,900
2,59610	2,51389	1,032702	151,902	3,34016	0,777238	151,900
2,94429	2,85105	1,032707	151,903	3,78795	0,777278	151,911
2,52095	2,44115	1,032600	151,899	3,24349	0,777234	151,890
2,29944	2,22660	1,032713	151,904	2,95844	0,777251	151,904
	Moyenne.....	1,032705	151,902		0,777243	151,901

La divergence entre les déterminations de BAXTER et TUEMMLER et celles de KAPFENEERGER est très au delà de l'erreur expérimentale, et il est à présumer qu'elle doit être expliquée par la présence d'impuretés dans un des échantillons ou dans les deux. La valeur donnée par la spectroscopie de masse se situe apparemment entre les deux. ASTON estime les abondances relatives des deux isotopes de l'euporium à 50,6 0/0 de ¹⁵¹Eu et 49,4 0/0 de ¹⁵³Eu, et le coefficient de condensation à -4×10^{-4} . DEMPSTER (*Phys. Rev.*, 1938, **53**, 64) a récemment trouvé que les coefficients de condensation d'ASTON étaient trop élevés d'environ 2/10.000. Voir aussi ASTON

(*Nature*, 1938, 141, 1096). Avec les abondances ci-dessus, le coefficient de condensation -2×10^{-4} et le facteur de conversion 1,00027, le poids atomique de l'euporium est 151,917. Etant donné ces divergences, nous n'avons pas fait de changement dans la table, au poids atomique de l'euporium.

Lutécium. — HÖNIGSCHMID et WITTNER (*Naturwiss.*, 1937, 25, 748) trouvent que le poids atomique d'un échantillon de lutécium (WELSBACH) est, d'après l'analyse du chlorure, 174,96. NODDACK n'est pas parvenu à déceler d'impureté appréciable, à part 1,18 0/0 d'ytterbium. Le poids atomique corrigé pour l'ytterbium est 174,98. La valeur donnée par spectrographie de masse est incertaine, car, bien que ASTON ait trouvé que le lutécium était un élément simple, GOLLNOW annonce 1,5-2,5 0/0 soit de ^{173}Lu soit de ^{177}Lu .

Plomb. — BAXTER et KELLEY (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 62) ont comparé le plomb de la pechblende de St. Joachimsthal avec celui de la cérusite (Wallace, Idaho). La purification des deux échantillons comprenait la purification du nitrate et du chlorure et la distillation de ce dernier dans le quartz au sein du gaz chlorhydrique. La comparaison du chlorure de plomb à l'argent avait lieu suivant la méthode conventionnelle. Les poids sont ramenés au vide.

Poids atomique du plomb.

Cl_2Pb	Ag	$\text{Cl}_2\text{Pb} : 2 \text{ Ag}$	Poids at. de Pb
<i>Cérusite.</i>			
4,81912	3,73859	1,28902	207,205
2,45187	1,90209	1,28904	207,209
1,55822	1,20877	1,28910	207,222
	Moyenne.....	1,28906	207,212
<i>St. Joachimsthal.</i>			
1,59548	1,23121	1,28542	206,428
2,75039	2,13876	1,28596	206,545
3,77378	2,93499	1,28570	206,506
2,70109	2,10070	1,28580	206,510
4,40976	3,42962	1,28579	206,507
	Moyenne.....	1,28575	206,500

L'analyse isotopique du plomb de St. Joachimsthal par NIER a donné les résultats suivants ; ^{208}Pb 21,56 0/0 ; ^{207}Pb 11,74 0/0 ; ^{206}Pb 66,12 0/0 ; ^{204}Pb 0,58 0/0. Avec le coefficient de condensation $+1,5 \times 10^{-5}$ (NIER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1571) et le facteur de conversion 1,00027, le poids atomique trouvé pour cet échantillon est presque identique à la valeur chimique ci-dessus, 206,51.

NIER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 1571) a trouvé par analyse spectrographique de masse que la composition isotopique des plombs communs varie dans des proportions importantes, bien que le poids atomique tiré des abondances isotopiques ne s'écarte appréciablement de la valeur internationale, 207,21 que dans un cas sur dix, celui du plomb de Joplin (Mo., U. S. A.).

N°	Origine du plomb	Age géologique $\times 10^3$ année	Abondances des isotopes				Nombre de masse moyen	Poids atomique phys. chim.
			204	206	207	208		
1	Galène Great Bear Lake	1300	1,000	15,93	15,30	35,3	207,243	207,218 207,206
2	Galène Broken Hill, N. S. W.	950	1,000	16,07	15,40	35,5	207,242	207,217
3	Cérusite Broken Hill, N. S. W.	930	1,000	15,92	15,30	35,3	207,242	207,217 207,21
			1,000	15,93	15,28	35,2	207,241	207,216
4	Galène Yancey Co., N. C.	600	1,000	18,43	15,61	38,2	207,229	207,204 207,209
5	Galène Naasau, Allemagne	240	1,000	18,10	15,57	37,85	207,231	207,206 207,21
6	Cérusite Eifel, Allemagne	240	1,000	18,20	15,46	37,7	207,228	207,203 207,20
7	Galène I Joplin, Mo.	230	1,000	21,65	15,88	40,8	207,203	207,178 207,22
8	Galène II Joplin, Mo.	230	1,000	21,60	15,73	40,3	207,200	207,175
			1,000	21,65	15,75	40,45	207,200	207,175
9	Galène Métalline Falls, Wash.	80	1,000	19,30	15,73	39,5	207,228	207,203 207,21
10	Cérusite Wallace, Idaho	80	1,000	15,98	15,08	35,07	207,239	207,214 207,21
			1,000	16,10	15,13	35,45	207,242	207,217
11	Wulfénite et Vanadinite Tucson Mts., Arizona	25	1,000	18,40	15,53	38,1	207,229	207,204 207,22
12	Galène Saxe, Allemagne		1,000	17,34	15,47	37,45	207,240	207,215
			1,000	17,38	15,44	37,3	207,238	207,213

La valeur 207,21 est conservée dans la table, bien qu'il semble que dans l'avenir, la provenance du plomb commun doive entrer en ligne de compte lorsqu'il est question du poids atomique.

Rectification au 9^e rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union Internationale de chimie.

Par G. P. BAXTER (*Président*), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID
et R. WHYTLAW-GRAY.

Dans le 9^e rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union Internationale de Chimie, par suite d'une erreur regrettable, on a donné, pour l'incertitude estimée par Gleu et Rehm de la composition du chlorure de Ruthénium^{III} purpuréo, 0,1 à 0,2 0/0 au lieu de 0,01 à 0,02 0/0, et pour l'incertitude sur le poids atomique du Ruthénium, 0,3 unités au lieu de 0,03.

En dépit des estimations optimistes de Gleu et Rehm, la Commission a le sentiment que de nouvelles preuves expérimentales sont nécessaires avant de faire aucun changement au poids atomique du Ruthénium dans la table.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 28 AVRIL 1939.

Présidence de M. HACKSPILL, Vice-Président.

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

L'Assemblée générale approuve à l'unanimité les comptes de l'exercice 1938 et le budget prévisionnel pour 1939.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société : MM. DUNOYER et HERING.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. BKRKEM (Riza), Docent de Chimie physique de la Faculté des sciences d'Istamboul, docteur ès Sciences physiques, 5, place d'Italie, Paris (XIII^e), présenté par MM. GUICHARD et VALENSI.

INDUSTRIAS REUNIDAS F. MATARAZZO, Laboratorio Central, rua Direita 11, Caixa Postal 68, Sao Paulo (Brésil), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

MOREAU (Jacques), Pharmacien, 1, boulevard Leblois, Strasbourg (Bas-Rhin), présenté par MM. VOLMAR et CORDIER.

MORBAU (José), Ingénieur-Chimiste, 20, rue Verlaine, Nancy (Meurthe-et-Moselle), présenté par MM. COURTOT et DONZELOT.

PENAU (Henry), Docteur ès Sciences, Directeur scientifique des Usines Chimiques des Laboratoires français, 91, rue Denfert-Rochereau, Paris (XIV^e), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

YANCOVITCH (Alexander), Pharmacien Commandant, Docteur en pharmacie, Directeur du Laboratoire de l'Hôpital militaire de Zagreb (Yougoslavie), présenté par M^{lle} FRANÇOIS et DONZELOT.

LEROUX (André), Directeur du Laboratoire départemental du Cher, 2, rue Fulton, Bourges, présenté par MM. DOMANGE et DELABY.

Des plis cachetés ont été déposés : le n° 784 par M. GESTEAU (25 mars), le n° 785 par M. R. LAUTIÉ (27 avril).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Synthèse et étude pharmacologique de nouvelles bases quinoléiniques à fonction éther oxyde aminée, par Viktor KAHN, Docteur de l'Université de Paris. Ancienne imprimerie de la Cour d'Appel, Paris, 1938.

Etude de quelques cas de stéréoisomérisation dans la série cyclo-

tanique, thèse de Doctorat ès Sciences physiques, par M. R. CALAS, Montpellier, 1939.

Contribution à l'étude des réactions du sulfocyanogène en chimie organique, thèse de Doctorat ès Sciences physiques, par M. P. MESNARD, Bordeaux, 1939.

M. le Président présente M. DENIVELLE, Professeur à l'Ecole de chimie de Mulhouse, qui dans une brillante conférence, fortement documentée, expose la question des *Caoutchoucs de synthèse*.

Cet exposé précisera l'état actuel des connaissances en matière de « Caoutchoucs de synthèse », tant au point de vue purement scientifique qu'au point de vue technique.

Il comportera les divisions suivantes :

Constitution chimique et physique du caoutchouc naturel. Propriétés caractéristiques.

Terminologie dans le domaine des matières synthétiques possédant des propriétés analogues à celles du caoutchouc naturel.

Historique des recherches effectuées en vue de faire la synthèse de ces produits : hydrocarbures de base, leur polymérisation.

Réalisations pratiques d'après-guerre, en Allemagne, aux Etats-Unis et en Russie. Propriétés des produits obtenus.

Orientation actuelle des études sur les matières premières et sur la polymérisation des hydrocarbures de base.

Cette conférence longuement applaudie paraîtra prochainement au *Bulletin*.

Société chimique de France. Sections de Strasbourg-Mulhouse.

SÉANCE du 3 FÉVRIER 1939.

Présidence : M. LICHTENBERGER, *Président*.

M. M. NICLOUX, Directeur de l'Institut de Chimie Biologique et Professeur à la Faculté de Médecine de Strasbourg, fait une conférence très applaudie dont voici le résumé :

L'eau dans les tissus des organismes vivants.

L'auteur expose l'ensemble des recherches qu'il poursuit depuis plusieurs années sur cette question et qui ont déjà fait l'objet d'une série de mémoires parus dans le *Bulletin de la Société de Chimie biologique*, 1934, t. 16, p. 330-337; *ibid.* (avec G. Gosselin), p. 338-354; *ibid.*, p. 822-864 et 1938, t. 20, p. 981-1032. Il résulte de ces travaux que chez l'animal aquatique, immergé dans de l'eau faiblement alcoolisée (2 à 5 p. 1000) jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint, la teneur en alcool de l'eau des tissus de l'animal est toujours *inférieure* à la teneur en alcool du milieu extérieur. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ce sin-

gnier phénomène : l'une d'elles, la plus simple, malheureusement erronée car elle ne cadre en aucune manière avec les faits expérimentaux, consiste à supposer que les parois des cellules des tissus et particulièrement de ceux qui constituent les organes d'absorption tels que les branchies chez les poissons ou la peau chez la grenouille, n'ont qu'une perméabilité limitée pour l'alcool : une seconde qui consiste à admettre qu'à côté d'une eau *libre*, dont la perméabilité pour l'alcool est totale, comme cela résulte d'un ensemble d'expériences très démonstratives dont les résultats ne sauraient souffrir aucune autre interprétation, il en existe une autre, dissimulée, imperméable à l'alcool et qui, selon l'hypothèse de l'auteur, serait « *liée* » à la substance sèche, en définitive aux protéides qui en constituent la plus grande partie, pondéralement parlant. Le dosage extrêmement précis, à 2 à 5 p. 1000 près, de l'alcool (Nicloux, 1931) à la fois chez l'animal en expérience et dans le milieu dans lequel il vit, ainsi que la détermination de la substance sèche permettent d'en déduire la quantité et *ipso facto* de calculer la valeur d'un coefficient k qui représente ce que devient l'unité de poids des protéides en fixant $(k-1)$ d'eau. Chez les animaux d'eau douce ce coefficient oscille entre 1.4 et 1.55, chez les animaux marins autour de 1.15 (nombre moyen); il diminue lorsque les premiers sont plongés dans des milieux de concentration moléculaire croissante, il augmente lorsque les seconds sont immergés dans des milieux de concentration moléculaire décroissante. La destruction mécanique des tissus fait disparaître l'eau imperméable à l'alcool : k devient égal à l'unité.

Une question fort intéressante se pose d'elle même. Quelle relation peut-il y avoir entre l'eau de constitution des protéides dont Sørensen (1917) a fixé la quantité à 0,228 g., nombre confirmé par Adair et Robinson (1931), par gramme d'albumine d'œuf cristallisé, l'eau que les auteurs anglais et américains dénomment *bound water*, que l'école allemande désigne sous le nom de *gebundenes Wasser* qui semble en rapport étroit avec le *nichtlösender Raum* et l'eau imperméable à l'alcool supposée liée aux protéides? Il n'est pas encore possible de répondre de façon satisfaisante à cette question. L'auteur continue ses recherches.

*Détermination des tensions de vapeur des solutions
d'acide hypochloreux à 10° et 20° C;*

par MM. J. OURISSON et M. KASTNER.

Résumé d'une étude sur les déterminations expérimentales de la tension de vapeur des solutions d'acide hypochloreux, et sur les équilibres en phase gazeuse entre les composés Cl_2O , ClOH et H_2O , pour les températures de 10° et 20° C.

Appareillage. — Résultats des expériences et diagrammes.

Etude thermométrique de la neutralisation;
par MM. MONDAIN MONVAL et René PARIS.

Les auteurs ont étudié systématiquement le processus de neutralisation des acides forts et faibles par la méthode de calorimé-

trie simplifiée décrite précédemment (*Bull. Soc. Chim.* [5], 1938, p. 1641).

Comparant les résultats obtenus par voie thermique avec ceux de la potentiométrie et de la conductométrie, ils constatent que dans le domaine des acides faibles en particulier (acide borique-arsénieux) ainsi que pour les faibles acidités d'acides polybasiques (acide phosphorique-arsénique, etc.) la méthode thermométrique fournit d'excellents résultats et se prête aussi bien pour étudier le mécanisme de la neutralisation que pour effectuer un dosage. Même lorsque les sels formés par action de la base sur l'acide sont fortement hydrolysés, la courbe thermométrique accuse des changements d'allure très nets.

Les auteurs insistent sur l'intérêt que présente la méthode en chimie organique où les mesures électriques sont souvent d'utilisation impossible. Les polyacides organiques et plus particulièrement les acides-phénols ont conduit à des résultats intéressants. Ainsi la neutralisation des 3 acides hydroxybenzoïques, en solution dans l'alcool aqueux, a montré que la fonction phénol n'est salifiable par la soude que lorsqu'elle se trouve en position *para* ou *méta* par rapport au groupement carboxyle; elle ne l'est pas par l'ammoniaque quelle que soit sa position.

De nombreux autres acides (tartrique, lactique, succinique, galique, etc.) ont été examinés et les détails des résultats obtenus feront l'objet d'un prochain Mémoire au *Bulletin*.

*Sur la polymérisation des combinaisons organiques
à fonction nitrile; par A. PERRET et R. PERROT.*

Parmi les nombreuses formules développées, proposées pour la dicyandiamide, celle de Bamberger interprète l'évolution de ce composé sous l'action des acides minéraux d'une façon satisfaisante.

Mais si on examine son comportement à l'égard de la benzoïlation, les difficultés de la réalisation ont conduit Pohl (*J. prakt. Chem.*, 1938, 11, Bd., 77, p. 533) à l'exécuter avec de l'anhydride benzoïque. Cette méthode a permis d'isoler, à côté de plusieurs autres produits, de la di-benzoyl-dicyandiamide F. 225°. Ce résultat l'a conduit à préconiser pour la dicyandiamide une formule présentant deux fonctions amine primaire.

Nous nous sommes proposés de synthétiser la benzoyldicyandiamide sur la base de la formule de Bamberger en partant de la benzoyle-guanidine. Par action du bromure de cyanogène, nous avons isolé la cyano-benzoyle-guanidine cristallisant dans l'alcool et fondant vers 194°. Ce composé peut, par chauffage, polymériser déjà au-dessous de cette température. Il se transforme alors en un produit fondant à 313° qui est la tribenzoyle-guanidyle-mélatamine.

Cette synthèse présente l'intérêt de fournir un composé de structure certaine étant la benzoyle-dicyandiamide conforme à la formule de Bamberger.

Ce produit sera comparé à ceux qui résultent de la benzoïlation directe de la dicyandiamide dans diverses conditions.

Action de quelques sulfochlorures sur le mercure ;
par A. PERRET et A. BANDERET.

Précédemment (Séance Société Chimique du 3.12.1937) nous avons montré que l'atome d'halogène chez ces composés présente un pouvoir oxydant.

Nous avons observé de plus que le benzène-sulfochlorure entre en réaction en absence de diluant, à la température ordinaire déjà, avec le mercure. En agitant mécaniquement, au bout de quelques semaines, il a totalement disparu du mélange.

Les produits suivants apparaissent :

- a) Anhydride benzène-sulfonique ;
- b) Sulfoxyde de phényle ;
- c) Calomel.

La formation de ces composés doit être envisagée comme le résultat de l'évolution spontanée du radical $C_6H_5SO_2$. Grâce à la facilité des changements de valence du soufre, il subit une dismutation de la forme :



correspondant à une forme oxydée compensée par une forme réduite.

Le *p*-toluène-sulfochlorure a présenté un comportement analogue, mais à sa température de fusion. Par contre le sulfochlorure de méthyle est remarquablement inerte. L'aptitude réactionnelle de l'halogène des sulfochlorures est, vis-à-vis du mercure, fortement augmentée par la présence du radical phényle. En effet, ceci s'affirme plus nettement encore, si on les compare au chlorosulfate de phényle qui n'entre en réaction que très difficilement avec le mercure.

Sur le butylène-glycol-2.3.

M. DRNIVELLE expose les résultats d'une étude sur la décomposition pyrogénée d'esters du butylène-glycol-2.3 et indique les conditions dans lesquelles se forment respectivement le butadiène et l'oxyde de pseudo-butylène. Il en tire des conclusions relatives au mécanisme de la déshydratation du butène-glycol-2.3.

SÉANCE DU 10 MARS 1939, TENUE A MULHOUSE.

Présidence de M. J. LICHTENBERGER, Président.

M. R. DUBRISAY, Professeur à l'École Polytechnique et au Conservatoire National des Arts et Métiers, fait une conférence des plus intéressantes sur :

Les produits mouillants. Leur structure. Théorie du mouillage.

M. René DUBRISAY commence par rappeler la théorie élémentaire du mouillage des solides par les liquides. Il résulte de cette théorie

que les agents mouillants doivent être recherchés parmi les corps qui, dissous dans l'eau, en abaissent la tension superficielle.

Les corps jouissant de cette propriété possèdent au point de vue chimique les fonctions les plus variées. Tous cependant présentent un caractère commun, c'est la grandeur de leur poids moléculaire. Il apparaît même que dans une série de corps homologues, l'activité capillaire augmente avec la grandeur de la molécule.

M. René DUBRISAY termine en indiquant que sans qu'il soit possible d'expliquer le phénomène dans tous ses détails, il apparaît cependant à la lumière des théories de Gibbs et Langmuir que l'action réductrice des corps sur la tension superficielle peut être rattachée à des répulsions électro-statiques, dues elles-mêmes soit à l'ionisation, soit à la polarité des molécules.

SÉANCE DU 22 MARS, TENUE A STRASBOURG.

Séance en commun avec la Société Française de Physique, les Sociétés de Biologie et de Physique Biologique sous la Présidence de M. CORDIER, Président.

Conférence de M. MARINESCO, Docteur ès Sciences, Assistant à l'Institut de Biologie Physico-Chimique de Paris.

Les ultra-sons, leurs applications physiques et biologiques.

Cette conférence a eu lieu à la Faculté de Pharmacie et a réuni dans le grand amphithéâtre une nombreuse assistance. M. Marinesco a exposé sous une forme à la fois simple, précise et suggestive la question toute nouvelle des ultra-sons à laquelle il a apporté une importante contribution, il a montré en particulier les applications diverses et intéressantes auxquelles ces vibrations peuvent donner naissance.

Suivi avec beaucoup d'attention le conférencier a recueilli les applaudissements unanimes et chaleureux de l'assistance.

Société Chimique de France. — Section de Bordeaux.

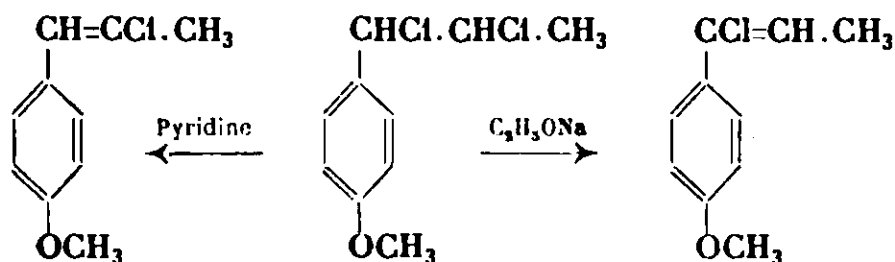
SÉANCE DU 11 MARS 1939.

Présidence de M. QUELET, président.

*Action de la pyridine et de l'éthylate de sodium
sur le para-méthoxy α,β -dichloropropylbenzène,
par R. QUELET et J. DUCASSE.*

Il a été montré précédemment que la pyridine et l'éthylate de sodium, réagissant sur le para-méthoxy- α,β -dichloroéthylbenzène

donnaient, le premier le β -chloro para-méthoxy-styrolène, le second l' α -chloro para méthoxystyrolène (R. Quelet et J. Allard, *C. R.*, 1938, **207**, 1109). Dans le présent travail, les auteurs ont étudié ces mêmes réactions avec le para-méthoxy α,β -dichloropropylbenzène et ils montrent que les deux réactifs envisagés ont des actions aussi distinctes qu'avec le dichloroéthylanisol. La pyridine transforme le para-dichloropropylanisol en β -chloro anéthol, tandis que l'éthylate de sodium en solution alcoolique fournit comme produit principal l' α -chloro anéthol :



La déchlorhydratation par la pyridine s'effectue en chauffant pendant 6 heures à 115° le dichlorure avec un excès de réactif. Par distillation sous pression réduite, on isole avec un rendement de 50 0/0 le β -chloroanéthol (para-méthoxy β -chloro Δ_1 -propénylbenzène : $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OCl}$) sous forme d'un liquide $\text{Eb}_{17} : 143^\circ$, $d_4^{20} = 1,130$, $n_D^{20} = 1,5690$.

Ce produit est bien le dérivé β -chloré car par ozonisation on aboutit à l'aldéhyde anisique et à l'acide acétique.

Le β -chloro-anéthol se forme également dans la distillation sous pression réduite du para-méthoxy α,β -dichloropropylbenzène (Darzens, *C. R.*, **124**, 564).

Traité par un excès d'éthylate de sodium en solution alcoolique, le para-méthoxy α,β -dichloropropylbenzène conduit à un produit liquide qui, par distillation, fournit une fraction principale bouillant à $122\text{-}123^\circ$ sous 16 mm. et se solidifiant par refroidissement. Après recristallisation, on obtient le para-méthoxy α -chloro Δ_1 -propénylbenzène, lamelles à odeur anisée fondant à 44° . Sa constitution est vérifiée par le fait qu'après ozonisation et hydrolyse on obtient uniquement de l'acide anisique et de l'aldéhyde acétique.

Comme le para-méthoxy α -chlorostyrolène ce chlorure est auto-oxydable; il s'altère rapidement à l'air en donnant lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique..

Hydrogénation dans la série du naptalène.

MM. TRUCHET et RADFAR exposent les résultats qu'ils ont obtenus dans l'hydrogénation sous pression des dérivés naptaléniques, en présence de nickel de Raney et qui complètent ceux signalés par M. Palfray. (*C. R.*, 1938, **206**, 1377.) La réaction d'hydrogénation se poursuit jusqu'à $200\text{-}210^\circ$ sous une pression de 100 atm. d'hydrogène. Pour une température plus élevée, on observe une déshydrogénation des dérivés tétra ou décahydrogénés formés.

La vitesse de réaction dépend du solvant utilisé : l'hydrogénation du naphthalène en tétraline se fait avec une vitesse deux fois plus grande en milieu acétique qu'en milieu alcoolique. L'hydrogénation totale en décaline est très longue (7 à 8 h. pour 1/2 mol. g. en opérant sans solvant) et donne un mélange de dérivés cis et trans (spectre Raman).

L'hydrogénation des naphthols se fait en deux temps : formation d'un mélange de tétralols (aryl et acyl) (réaction rapide), puis hydrogénation en décalol. Ces deux réactions sont accompagnées d'une déshydratation avec formation de carbure dont l'importance dépend du solvant (5 0/0 en milieu acétique, 10 0/0 dans l'alcool amylique, 35 0/0 dans l'alcool éthylique).

De même la proportion des aryl et acyl tétralols qui se forment au cours de la première partie de l'hydrogénation sont variables avec le solvant. Avec l'acétate d'éthyle, ces deux dérivés se forment en proportions équivalentes, avec l'alcool éthylique ou l'alcool amylique, il se forme 3 fois plus d'aryl que d'acyl tétralol.

L'isolement de ces dérivés a permis de montrer que l'hydrogénation de l'aryl-tétralol est facile et se fait sans déshydratation (ni formation de carbures), alors que la réduction de l'acyl-tétralol est difficile et est accompagnée d'une déshydratation importante.

On obtient finalement : à partir du β -naphthol, un mélange de β -décalol cis F. 105° et de décalol liquide (qui donne la cis β -décalone par oxydation) et à partir de l' α -naphthol, un α -décalol liquide qui donne la trans α -décalone (F. 39°) par oxydation. Le trans α -décalol a été ensuite obtenu par hydrogénation au moyen de Ni Raney de cette décalone (F. 61°).

Dosage de la vitamine C et des acides cétoniques dans le sang;
par M^{lle} GATET, MM. G. MANDILLON et L. ESPIL.

Dans une précédente communication l'un de nous, en collaboration avec L. Genevois (1) a fait connaître une méthode de séparation et de dosage de l'hydrazone dinitrée de l'acide déhydroascorbique.

Nous avons été conduits à améliorer légèrement la technique indiquée en vue de la recherche et du dosage des divers produits à fonctions aldéhydiques ou cétoniques existant dans le sang à côté de la vitamine C. Cette modification est d'une application particulièrement simple et rapide. Elle peut être étendue telle quelle à d'autres milieux biologiques.

On ajoute à 10 cm³ de sérum sanguin ou de sang total, placés dans une éprouvette à pied, 1 cm³ d'acide sulfurique 4 N et 15 g. de sulfate de magnésium anhydre. Après agitation du mélange, mais sans attendre la prise en masse, on étend à 200 cm³ avec de l'alcool méthylique absolu. L'ensemble se sépare immédiatement en 2 phases, la phase solide et inférieure constituée par un volu-

(1) L. L'ESPIL et L. GENEVOIS : Microdosage de la vitamine C. *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 17 et 1532.

miaeux précipité de sulfate de magnésie et de protéines, la phase liquide contenant en solution la totalité des substances qui nous intéressent.

On filtre et on recueille 150 cm³ de liquide correspondant par conséquent à 7,5 cm³ de sang, sur lesquels se font tous les dosages ultérieurs.

Ce liquide clair est additionné d'un excès soit environ 10 cm³ d'une solution de dinitrophénylhydrazine dans l'acide chlorhydrique 2N et d'environ 20 cm³ d'eau. Après évaporation de l'alcool méthylique (de préférence dans le vide) on abandonne la solution au repos. Au bout de 12 heures, les dinitrohydrazones ont précipité.

Ces hydrazones appartiennent à 3 groupes :

a) Solubles dans le carbonate de sodium et dans le bicarbonate de sodium ;

b) Solubles dans le carbonate mais insolubles dans le bicarbonate ;

c) Insolubles dans ces deux solvants mais solubles dans l'alcool.

On filtre donc l'ensemble du précipité et, après lavage à l'acide chlorhydrique 2N puis à l'eau on épuise avec une solution saturée de bicarbonate de sodium. Après acidulation du liquide brun obtenu, on titre par réduction au Cl_3Ti , d'après la méthode déjà publiée, les corps correspondent au groupe (a).

Le résidu resté sur le filtre est lavé avec une solution tiède de carbonate de sodium. Le filtrat, acidulé et titré comme précédemment, correspond au groupe (b).

Enfin, un épuisement du résidu par l'alcool méthylique chaud permet de dissoudre, puis de titrer les corps du groupe (c).

Les corps du groupe (a) correspondent aux acides cétoniques ; dans le sang de l'homme ils sont en petite quantité, de l'ordre de 4 millionnièmes d'équivalents par litre ; dans le sang du cheval, nourri à l'avoine germée, on en trouve un peu plus de l'ordre de 8 microéquivalents.

Les corps du groupe (b) correspondent pratiquement à l'acide ascorbique, ainsi que le point de fusion de l'hydrazone purifiée, 270°, permet de le vérifier. Nous trouvons de l'ordre de 100 microéquivalents (l'acide ascorbique comptant pour 2 équivalents) par litre chez l'homme. On trouve parfois 80 ; dans des cas d'hypervitaminose on peut trouver jusqu'à 250.

Les corps du groupe (c) : cétones simples, aldéhydes feront l'objet d'une communication ultérieure.

MM. GENEVOIS et CAYROL exposent les résultats de leurs recherches sur la réaction des thioaminoacides avec les aldéhydes et les cétones. Ces résultats feront l'objet d'une note détaillée au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Nancy

SÉANCE DU 15 MARS 1939.

Présidence de M. COURTOT, Président.

MM. COURTOT et KRONSTEIN ont obtenu, par action du brome sur le 7-nitrofluorène, en milieu nitrobenzénique, entre 110° et 170°, un 2.2'-dibromo-7.7'-dinitrodibiphénylèneéthène, avec un rendement de 60 0/0.

La constitution de ce corps rouge brique a été déterminée par transformation d'une part en 2-bromo-7-nitrofluorénone F. 230° et d'autre part en 2.2'.9.9'-tétrabromo-7.7'-dinitrodibiphénylèneéthane. Ce dernier corps, par chauffage à 250°, perd quantitativement le brome fixé en 9.9' et régénéré par suite le corps rouge primitif, non fusible à $t < 450^\circ$.

En bromant le nitrofluorène, avec une quantité inférieure de brome, et à une température ne dépassant pas 150°, il fixe deux atomes de brome et conduit au 2.9-dibromo-7-nitrofluorène F. 206°. Celui-ci, oxydé, engendre la 2-bromo-7-nitrofluorénone (1).

Cette formation, très simple, d'un dérivé du dibiphénylèneéthène paraît pouvoir être étendue aux dérivés du fluorène possédant un groupe négativant en position 2. En effet, le 2.7-dinitrofluorène, bromé dans des conditions identiques à celles indiquées dans le premier paragraphe de cette note, conduit au 2.2'.7.7'-tétranitrodibiphénylèneéthène déjà obtenu (2) par une synthèse exigeant huit stades au départ du fluorène. La dinitrofluorénone formée par oxydation de ce dérivé fond à 291-292°.

Nous nous réservons l'extension de cette réaction.

Sur le fer actif; par J. AUBRY.

Contrairement à l'opinion de MM. DUPONT et PIGANOL, il est possible d'obtenir du fer actif et non des oxydes par application de la méthode de Raney légèrement modifiée : un alliage ferroaluminium à 41 0/0 de fer est attaqué par une solution alcoolique de potasse (50 0/0 alcool, 25 0/0 HOK, 25 0/0 H₂O) pendant un temps inférieur à 10 minutes. Le fer Raney ainsi obtenu réagit facilement sur l'eau chaude comme MM. PAUL et HILLY l'ont observé avec un fer actif préparé par la méthode de Raney non modifiée, c'est-à-dire un fer déjà fortement oxydé.

L'influence de la température de l'eau sur la vitesse d'attaque a été étudiée, ainsi que le rôle de divers sels, bases ou corps orga-

(1) SCHMIDT et BAUER, *Ber.*, 1905, 38, 3755. — Ch. COURTOT, *Ann. Chim.*, 1930, 14, 117.

(2) E. D. HUGHES et K. I. KURIYAN, *J. Chem. Soc.*, 1935, 1609.

niques inertes dissous dans l'eau. il y a réaction très lente sur l'eau froide avec formation d'oxyde ferroso-ferrique.

Le fer Raney est un réducteur très énergique : il réduit les solutions neutres ou alcalines de nitrite, nitrate, d'hypochlorite, chlorate, bromate, iodate, perchlorate, chromate, etc...

Il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les solutions de sels ammoniacaux, de cyanure et de pyrophosphate de K. C'est un désulfurant énergique vis-à-vis des sulfités, hyposulfités et sulfo-cyanures.

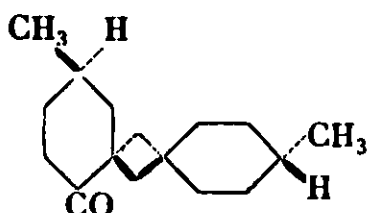
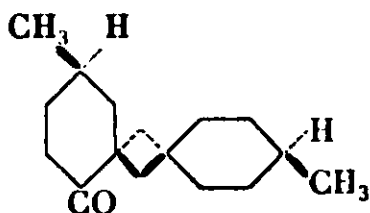
Sur le spectre Raman de deux cétones chlorées isomères ;
par P. DONZELOT et G. RICHARD.

En vue d'étudier la préparation des deux cétoles isomères, $C_6H_5-CHOH-CO-CH_3$ et $C_6H_5-CO-CHOH-CH_3$, nous avons préparé les deux cétones α -chlorées isomères, $C_6H_5-CO-CHCl-CH_3$ et $C_6H_5-CHCl-CO-CH_3$. Ces deux cétones ont été caractérisées par leurs constantes physiques et en particulier par leurs spectres Raman. La première a fourni les raies : 1002-1596-1644 (très faible) 1692 ; la seconde : 576-621-1004-1031-1186-1600 avec un fond continu marqué, ce qui semble permettre les conclusions suivantes :

- a) Les deux corps obtenus sont effectivement différents ;
- b) La première des cétones se présente sous forme cétonique ;
- c) La seconde cétone semble se présenter à peu près uniquement sous la forme énolique. La raie 576 correspond vraisemblablement à une liaison C-Cl ; cette fréquence, relativement basse pour une liaison C-Cl est de l'ordre de celle rencontrée dans le chlorure de butyle ou d'amyle tertiaire ; ceci indique une liaison plus lâche et vraisemblablement un chlorure très mobile.

Essais de préparation de combinaisons cyclohexylidéniques stéréoisomères.

MM. R. CORNUBERT et R. JOLY s'inspirant de l'obtention des combinaisons monobenzylidéniques stéréoisomères provenant de cyclanones monosubstituées (R. Cornubert et collaborateurs, *Bull.*, 1938, 5, 513, 520, 534) ont essayé de préparer les deux γ -méthylcyclohexylidène- γ -méthylcyclohexanones racémiques possibles



en condensant la γ -méthylcyclohexanone (corps inactif par nature) soit en milieu acide (acide chlorhydrique) soit en milieu alcalin

(méthylate, éthylate de sodium, amidure de sodium); ils voyaient là la possibilité d'examiner un cas simple de généralisation de l'isomérisie *cis-trans*.

Tous les liquides ainsi obtenus, même en évitant toute élévation de température, n'ont conduit qu'à l'oxime F. 162°, que celle-ci soit préparée en présence de soude ou en présence d'acétate de sodium. Le meilleur mode de préparation de la seule γ -méthylcyclohexylidène- γ -méthylcyclohexanone connue, consiste à condenser la γ -méthylcyclohexanone par l'acide chlorhydrique (rendement 72 0/0). Les condensations à l'éthylate de sodium ont également fait isoler : à froid un corps F. 194°, à chaud un corps F. 151-152°; ces substances répondent à une composition nettement différente de celle de la γ -méthylcyclohexylidène- γ -méthylcyclohexanone; les auteurs n'en ont pas déterminé la nature.

Eu résumé l'essai tenté a échoué jusqu'ici.

M. C. HOLTERMANN expose les résultats de ses recherches sur le bioxyde de strontium, sa formation et sa stabilité thermique. L'octohydrate, $\text{SrO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, peut être préparé parfaitement pur et bien cristallisé par action de H_2O_2 sur une solution ammoniacale d'un dérivé de strontium. La déshydratation de ce composé est très délicate, car à toute température il y a une réaction de l'eau sur le bioxyde : $2\text{SrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$. Les meilleurs résultats sont obtenus sous vide vers 0° C. sur P_2O_5 , ou plus rapidement sous 200 atm. d'oxygène vers 100-150° C. Il n'y a pas de formation d'hydrate intermédiaire.

La dissociation thermique $2\text{SrO}_2 \rightleftharpoons 2\text{SrO} + \text{O}_2$ a été étudiée aux faibles pressions entre 320 et 350° C, par une méthode statique convenant aux très faibles vitesses. Sous fortes pressions, entre 450 et 600° C, l'oxydation et la dissociation sont suivies, par analyse, en fonction de la pression. Certaines conditions de pureté de SrO et de dessiccation de l'oxygène doivent être observées pour réaliser l'oxydation totale par voie sèche. Le système est parfaitement réversible et univariant. Les tensions de dissociation déterminées sont :

t° C.	322	326	338	342	344	348	351
p (mm. Hg)	313	360	474	529	564	644	673
t° C.	450	517	547	595			
p (atm.)	16	32	52	105			

Par interpolation on trouve que la tension de dissociation de SrO_2 est 1 atm. à 355° C. Les données expérimentales sont représentées avec une excellente approximation par la formule :

$$\log. p_{(\text{atm.})} = -\frac{20.280}{4.571 T} - 0,0010 T + 1,75 \log. T + 2,8$$

On en déduit une valeur approchée de la chaleur de réaction à la température ordinaire, soit $Q \approx 22.000$ cal.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 17 MARS 1939.

*Présidence de M. DŒUVRE, Président.**Obtention d'images positives et négatives de toutes couleurs à partir d'images gélatino-argentiques; application à la peinture.*

M. SEYEWETZ fait une causerie sur les procédés récents qui permettent de passer d'un cliché ou d'une image positive ordinaires à des images colorées. L'auteur complète son intéressant exposé en montrant une superbe collection de spécimens.

La synthèse des hydrates de carbone complexes par les bactéries propioniques en aérobiose et en anaérobiose.

Au nom de M^{me} P. CHAIX et au sien, M. FROMAGEOT, rappelant que les processus de dégradation anaérobie et aréobie ne sont pas les seules formes du métabolisme du glucose, même chez des organismes à l'état « non proliférant », montre l'intérêt qu'il y a à étudier, parallèlement à la fermentation et à la respiration, la synthèse, à partir du glucose, des hydrates de carbone complexes, et notamment à comparer l'importance de cette synthèse en anaérobiose et en aérobiose. Les expériences ont porté, comme précédemment, sur le comportement des bactéries propioniques. Elles ont permis d'arriver aux résultats suivants :

1° En ce qui concerne la synthèse des hydrates de carbone en anaérobiose, la synthèse de ces hydrates de carbone complexes commence instantanément, dès le contact entre bactéries et solution glucosée : elle se fait donc directement à partir du glucose et non pas à partir de produits de fermentation de ce sucre; d'autre part, la fermentation du glucose se fait également immédiatement après avec sa vitesse définitive, sans période d'induction, dès le contact entre bactéries et solution sucrée. Elle ne nécessite donc pas la transformation préalable du glucose en glycogène.

2° Cette synthèse est sensiblement la même en anaérobiose et en aérobiose, et semble indépendante aussi bien de la respiration que de la fermentation.

*Dégradation anaérobie de la 1 (+)-cystéine par Bacterium Coli.**II. Son rôle dans la dégradation de la l-cystine.*

M. P. DESNUELLE, exposant les résultats qu'il a obtenus en poursuivant ses recherches sur la décomposition de la cystine et de la cystéine par *Bacterium Coli*, montre que la présence d'un donateur

d'hydrogène augmente dans des proportions souvent considérables la vitesse de la désulfuration anaérobie de la *l*-cystine par des cellules de *B. Coli* préalablement adaptées à la *l*-cystéine. Mises au contact de la *l*-cystine et d'un donateur d'hydrogène (en l'espèce le glucose), ces bactéries adaptées provoquent un dégagement d' H_2S de vitesse constante tandis que des bactéries non adaptées présentent une période d'induction. Enfin il existe une certaine corrélation entre l'activité réductrice du donateur d'hydrogène et son action accélératrice sur la désulfuration.

L'ensemble de ces faits conduit à penser que la dégradation anaérobie de la *l*-cystine par *B. Coli* se fait en deux stades successifs :

1° Réduction préliminaire de la *l*-cystine en *l*-cystéine grâce à l'hydrogène apporté dans le milieu par le donateur ;

2° Désulfuration et désamination de cette *l*-cystéine par la cystéinase.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen.

SÉANCE DU 23 MARS 1939, à Caen.

Présidence de M. E. CHAUVENET, Président.

En ouvrant la séance, le président exprime, au nom de la section, l'émotion provoquée par la disparition du Professeur Godchot, dont il retrace la vie et l'œuvre scientifique.

COMMUNICATION.

Au nom de M^{me} DEMASSIEUX et au sien, M. FÉDÉROFF expose les résultats de leurs recherches sur les :

Sulfates doubles de la série Magnésienne.

Les spectres de rayons X, établis de 5 en 5°, et relatifs à divers sulfates simples ou doubles des métaux de la série magnésienne, portés à des températures comprises entre 20 et 400°, fournissent des indications en accord avec l'étude pondérale de leur déshydratation progressive par la méthode de M. Guichard : A l'exception de celui de nickel, dont une différence importante avec le cobalt se manifeste ainsi, tous les sulfates doubles métallo-polassiques hexahydratés étudiés accusent la formation transitoire d'un dihydrate. L'étude roentgenographique démontre en outre l'existence de sulfates doubles anhydres, qui ne sont pas des mélanges de sulfates simples, et de plus susceptibles de deux états allotropiques, tout au moins dans le cas du cuivre.

CONFÉRENCE.

M. HAMON, ingénieur des Arts et Manufactures, expose ensuite l'état actuel de :

La purification des eaux par les procédés zéolithiques.

Après avoir rappelé l'origine, la composition et les propriétés des zéolithes naturelles, le conférencier décrit diverses zéolithes de synthèse, ce terme étant désormais généralisé non seulement à des composés de type feldspathique, mais encore à tout corps susceptible de réactions d'échanges avec les sels dissous dans l'eau. Il présente un appareil de dimensions réduites et de débit cependant appréciable, où par passages successifs dans un premier échangeur, qui substitue des ions hydrogène aux cations, puis, dans un deuxième échangeur, qui substitue des ions oxhydyles aux anions, une eau de source acquiert une pureté comparable à celles des meilleures eaux distillées. Ceci avec un prix de revient environ 40 fois moindre, grâce à la régénération facile des réactifs utilisés.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

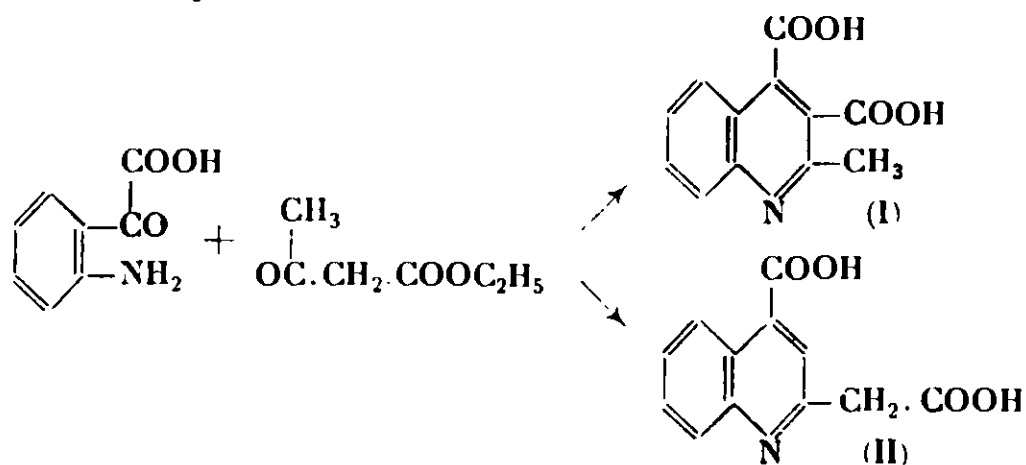
N° 128. — Sur la constitution des acides quinaldiniques; par V. M. MITCHOVITCH,

(14.3.1939.)

Par condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique ou avec l'acide acétonedicarbonique on obtient le même acide quinaldinedicarbonique et non deux acides différents comme on l'admettait auparavant.

La constitution de cet acide n'était pas établie. Nous avons montré que l'acide obtenu dans la condensation est l'acide quinaldinedicarbonique-3.4.

Pfitzinger (1) a obtenu un acide quinaldinedicarbonique par condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique. Dans cette condensation, d'après le mode de réaction de l'éther acétylacétique, deux acides peuvent être formés :



Pfitzinger pense que la réaction se produit probablement dans le sens qui donne l'acide quinaldinedicarbonique-3.4 (I).

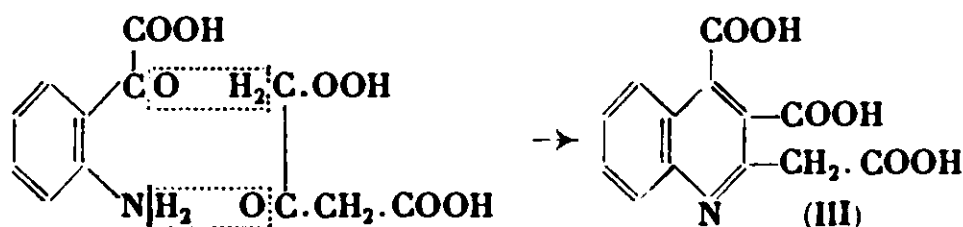
Par condensation du diacétonitrile avec l'acide isatique Walter (2) a obtenu d'abord l'acide cyano-quinaldine-carbonique qui, après la saponification, donne le même acide de Pfitzinger. Donc la réaction se produit ici dans le même sens que dans le cas de l'éther acétylacétique.

Par condensation de l'acide isatique avec l'acide acétone-dicarbonique, Engelhard (3) n'a pas obtenu un acide quinaldine-tricarbo- nique d'après le schéma .

(1) PFITZINGER, *J. prakt. Chem.*, 1897, **58**, 316.

(2) WALTER, *J. prakt. Chem.*, 1903, **67**, 504.

(3) ENGELHARD, *J. prakt. Chem.*, 1898, **57**, 476.



mais un acide quinaldine-dicarbonique. L'acide quinaldine-tricarbo-
nique d'abord formé perd, d'après l'auteur, une molécule de CO_2 ,
donnant ainsi naissance à un acide quinaldine-dicarbonique. Engel-
hard discute la possibilité d'élimination du carboxyle en positions
différentes et il conclut que le carboxyle lié au CH_2 , en position 2,
ne peut être éliminé, mais seulement le carboxyle en position 3 ou
4, car dans le premier cas il se formerait l'acide quinaldinedicarbo-
nique-3.4 de Pfützing.

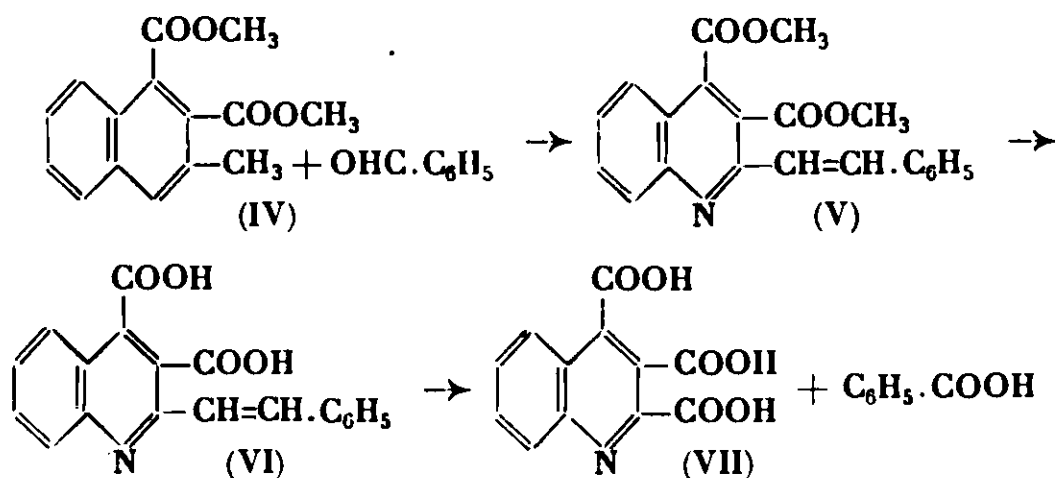
Ces acides, d'après les auteurs, ont les propriétés suivantes :

L'acide de Pfützing	l'acide d'Engelhard
il cristallise en aiguilles blanches avec 1 mol. d'eau ;	il cristallise en aiguilles jaunâtres avec 1 mol d'eau ;
chauffé lentement F. 236-237°, chauffé rapi- dement F. 243°, avec décomposition ;	F. 228-228° ;
chauffé à 100° il ne perd pas toute l'eau de cristallisation ;	chauffé à 105-110° il ne perd presque pas de son poids ;
chauffé à 120-130° il perd plus que ce qui correspond à 1 mol. d'eau ;	chauffé à 125-130° la perte de poids cor- respond approximativement à l'élimina- tion de 1 mol de CO_2 et 1 mol. de H_2O ;
chauffé à 150° il se décompose ;	chauffé à 140-150°, il se décompose par- tiellement et sublime en partie ;
Le sel d'argent de l'acide contient de l'eau qu'on ne peut pas entièrement éliminer et les analyses donnent les valeurs infé- rieurs de 0,50/0 aux valeurs théoriques.	il se comporte de la même manière.

En étudiant ces condensations, nous avons montré (4) qu'on obte-
nait dans les deux cas le même acide quinaldine-dicarbonique, mais
la question de la constitution de l'acide restait encore ouverte.
Pour des raisons indiquées par Pfützing (*loc. cit.*) et vues les diffi-
cultés de l'estérification, il est très probable que cet acide est
l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4, mais il fallait le démontrer.
Nous l'avons fait de la manière suivante.

Il est connu que le méthyle libre de la quinaldine et de ses dé-
rivés entre facilement en réaction avec des aldéhydes. En admet-
tant que cet acide est l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4 c'est-à-
dire un dérivé de la quinaldine avec un méthyle libre, il faudrait
attendre qu'il se condense aussi avec des aldéhydes. En effet, l'ester
diméthylque de l'acide (IV) se condense avec l'aldéhyde benzofque
pour donner l'ester diméthylque de l'acide benzylidène-quinaldine-
dicarbonique (V). Par saponification, l'ester donne l'acide corres-
pondant (VI) qui, oxydé ensuite, donne l'acide quinoléine-tricarbo-
nique (VII) et l'acide benzofque.

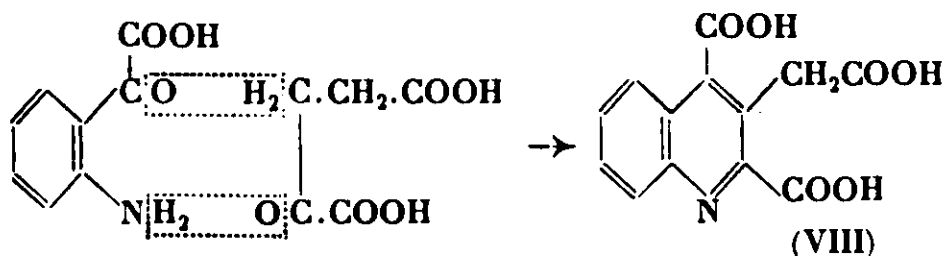
(4) V. M. MITCHOVITCH, C. R., 1938, 206, 1262.



Il est ainsi démontré que l'acide obtenu par condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique est l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4.

Par condensation de l'acide isatique avec l'acide acétone-dicarbonique (β -céto-glutarique) ou avec son ester diéthylique on obtient le même acide qu'avec l'éther acétylacétique c'est-à-dire l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4. Contrairement à ce que dit Engelhard, dans cette condensation, d'après notre opinion, l'acide acétone-dicarbonique perd une molécule de CO_2 au cours de la réaction et donne ainsi le même produit de condensation comme l'éther acétylacétique.

En faveur de notre opinion on peut citer : a) que, pour obtenir l'acide quinaldine-dicarbonique I à partir de l'acide III, il faudrait éliminer le carboxyle lié au CH_2 , ce qui est très improbable ; b) que l'acide α -céto-glutarique, beaucoup plus stable que l'acide β -céto-glutarique (acétone-dicarbonique), condensé avec l'acide isatique, donne l'acide tricarbonique VIII :



L'acide VIII obtenu est stable et il n'y a aucune raison que l'acide hypothétique III d'Engelhard soit instable.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I

La condensation de l'acide isatique avec l'éther acétylacétique a été effectuée d'abord d'après les indications de Pfitzinger, puis nous avons travaillé par le procédé suivant :

On dissout de l'isatine (15 g.) dans l'hydroxyde de potassium (100 cm³ de HOK 30 0/0) en chauffant, on ajoute à la solution refroidie de l'éther acétylacétique (20 g.), on la fait bouillir pendant 30 minutes à 1 heure, on la refroidit et on l'acidifie avec de l'acide chlorhydrique (environ 23 0/0). L'acide quinaldinique se sépare immédiatement; on le filtre à la trompe et on le lave. Pour éliminer l'isatine qui n'a pas réagi, on dissout l'acide dans le carbonate de sodium à froid, on filtre, on acidifie le filtrat, on filtre l'acide à la trompe, on le lave bien à l'eau, puis à l'alcool ou l'acétone et on le dessèche. On obtient ainsi 21 g., soit un rendement de 83 0/0 de la théorie par rapport à l'isatine.

L'acide a été purifié par dissolution dans l'acide chlorhydrique assez concentré, et en le faisant bouillir avec du noir animal pendant quelques minutes. Après filtration à la trompe, on alcalinise le filtrat et on le précipite par l'acide chlorhydrique. Nous avons aussi purifié l'acide en passant par l'intermédiaire de l'ester diméthylque.

On obtient ainsi l'acide en cristaux blancs qui contiennent une molécule d'eau de cristallisation. Chauffé à 100° dans le vide de 0,5 mm. à poids constant, l'acide perd l'eau de cristallisation et devient jaunâtre. Le poids moléculaire, déterminé par titrage, est 248,8 pour l'acide hydraté et 229,4 pour l'acide déshydraté, tandis que la valeur calculée est 249 resp. 231.

Le point de fusion de l'acide varie suivant la vitesse de chauffage, comme Pfützinger l'a indiqué.

Ester diméthylque IV. — L'acide ne peut pas être estérifié par les méthodes habituelles, mais nous avons préparé l'ester diméthylque par l'action du sulfate de méthyle sur le sel potassique de l'acide.

On neutralise l'acide (25 g. + 50 cm³ d'eau) par l'hydroxyde de potassium dilué (le volume de la solution est de 200 cm³) on chasse l'eau dans le vide, on ajoute au sel sec de l'alcool méthylique (80 cm³), puis du sulfate de méthyle en excès (30 cm³). Lorsque la réaction se calme, on chauffe encore pendant 30 minutes au bain-marie, on chasse l'alcool dans le vide, on ajoute de l'eau, on alcalinise avec du carbonate de sodium; il se sépare une huile qui, abandonnée à elle-même, se solidifie. En l'essorant à la trompe, on le lave bien à l'eau, on le dessèche et on le distille dans le vide élevé. L'ester passe à 156-157° sous 0,7 mm.

Le rendement en produit pur varie de 48 à 58 0/0, tenant compte de l'acide régénéré de 64 à 68 0/0.

L'ester se dissout dans l'éther de pétrole (Eb. : 35-70°) à chaud et cristallise à froid; on peut le cristalliser aussi avec une petite quantité d'alcool méthylique, F. 61-62°.

Analyse	$C_{14}H_{13}O_4N$	calc.	C 64,84	H 5,06	N 5,40
		tr.	65,03	5,26	5,30

Picrate de l'ester : a été obtenu facilement en mélangeant les solutions de l'ester et de l'acide picrique dans l'alcool méthylique. Le picrate cristallise dans l'alcool méthylique en beaux cristaux jaunes, F. 156°.

Analyse	$C_{26}H_{16}O_{11}N_2$	calc.	C 49,16	H 3,80	N 11,48
		tr.	49,35	3,57	11,61

Acide benzylidène-quinaldinedicarbonique (VI) et son *ester diméthylque* (V). — Les essais préliminaires nous ont montré que l'ester diméthylque de l'acide quinaldine-dicarbonique se condense avec l'aldéhyde benzolque déjà à 100°, mais beaucoup mieux à la température plus élevée.

On mélange l'ester diméthylque (51 g.) avec un excès d'aldéhyde benzolque fraîchement distillé (30 g.) et on chauffe dans un tube scellé pendant 3 à 4 heures à 160-165°. On entraîne le benzaldéhyde à la vapeur, on laisse refroidir, on décante l'eau, puis on dissout le résidu dans l'alcool à chaud. Au bout de quelque temps l'ester cristallise; recristallisé dans l'alcool, il se sépare en paillettes presque incolores avec une nuance légèrement jaunâtre, F. 124°.

Rendement en produit pur (V) est de 34 0/0 de la théorie.

Analyse	$C_{21}H_{17}O_8N$	calc.	C 72,59	H 4,94	N 4,04
		tr.	72,60	5,05	4,21

Acide benzylidène-quinaldine-dicarbonique (VI) a été obtenu par saponification de l'ester avec l'hydroxyde de potassium alcoolique. La saponification terminée, on chasse l'alcool dans le vide, on dilue à l'eau et on acidifie avec précaution par l'acide chlorhydrique dilué; l'acide se sépare en cristaux jaunes ou oranges. L'acide pur est jaune foncé; sa solution alcaline diluée est incolore, acidifiée, elle devient jaune.

L'acide cristallise avec une molécule d'eau de cristallisation, se dissout facilement dans l'alcool, très difficilement dans le benzène et fond à 213° (l'acide brut fond à 210°).

Analyse	$C_{16}O_{12}O_8N + H_2O$	cal.	C 67,64	H 4,48	N 4,16
		tr.	67,18	4,62	4,31

Séché dans le vide sulfurique ou phosphorique, l'acide ne perd pas toute l'eau de cristallisation; chauffé à 100-110° dans le vide (environ 0,2 mm.), il perd non seulement l'eau de cristallisation mais aussi une molécule d'eau en donnant ainsi l'*anhydride*. Contrairement à l'acide, l'anhydride se dissout facilement dans le benzène à chaud d'où cristallise à froid en beaux cristaux jaunes, F. 113°.

Analyse	$C_{10}H_{11}O_3N$	calc.	C 75,72	H 3,68	N 4,65
		tr.	75,95	3,96	4,77

Le point de fusion de l'acide est donc celui de l'anhydride, parce que l'acide passe sous forme d'anhydride avant qu'il ne fonde. En effet, l'acide une fois fondu, après une cristallisation dans le benzène, donne l'anhydride pur. Traitée par des alcalis aqueux à chaud, l'anhydride se dissout facilement, d'où, par acidification, on obtient de nouveau l'acide pur.

Oxydation de l'acide benzylidène-quinaldine-dicarbonique (VI) en *acide quinoléine-tricarbonique* (VII). — On dissout l'acide (12 g.) dans l'hydroxyde de potassium étendu; (45 g. de HOK dans 400 cm³

d'eau) et on introduit pendant une heure, en agitant constamment, une solution de permanganate de potassium (15 g. de MnO_4K dans 400 cm^3 d'eau), puis on chauffe au bain-marie bouillant jusqu'à ce que l'oxydation soit terminée, on filtre chaud à la trompe, on lave bien à l'eau bouillante, on concentre le filtrat à un petit volume dans le vide, et l'on acidifie par l'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps il se sépare un mélange des acides quinoléine-tricarbonique et benzolique. On sèche le mélange (9,5 g.) puis on le traite par le benzène à chaud et l'on filtre. La solution benzénique contient l'acide benzolique, et sur le filtre reste l'acide quinoléine-tricarbonique.

L'acide quinoléine-tricarbonique-2.3.4 (5) se présente sous forme de petits cristaux jaunâtres qui, chauffés vite, fondent à 254° avec décomposition; il se dissout très difficilement dans l'eau, plus facilement dans l'alcool d'où il cristallise difficilement.

L'acide contient une molécule d'eau de cristallisation qu'on ne peut pas éliminer complètement par le chauffage dans le vide à 100° , parce que l'acide sublime en partie et se décompose. Distillé avec de la chaux, il donne la quinoléine.

Analyse	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$	calc.	C 51,60	H 3,25	N 5,30
		tr.	51,29	3,61	5,20
P. M. (par titration)		calc.	279	tr. 278; 277.	

Ester triméthylque de l'acide quinoléine-tricarbonique. — Nous l'avons préparé par le même procédé que dans le cas de l'acide quinaldinedicarbonique. L'estérification s'effectue très difficilement et le rendement est très faible (18 0/0 de la théorie).

L'ester cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne, F. $102^\circ,5$ (très net).

Analyse	$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	calc.	C 59,39	H 4,32	N 4,02
		tr.	59,21	4,38	4,77

il

Condensation de l'acide isatique avec l'acide acétone-dicarbonique (β -cétoglutarique). — La condensation a été faite d'abord d'après les indications d'Engelhard (*loc. cit.*), puis nous avons fait varier les conditions expérimentales (la concentration et la quantité d'hydroxyde alcalin employé, la température, le temps de chauffage, etc.), ensuite nous avons aussi employé, au lieu de l'acide, son ester diéthylique et dans ce cas nous faisons la condensation dans le milieu alcoolique et dans l'eau, enfin nous avons travaillé par le procédé décrit dans le cas de l'éther acétylacétique.

Dans tous les cas l'acide obtenu était identique à l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4. Tous les dérivés de l'acide (*ester diméthyl-*

(5) Dans la bibliographie manquent les données concernant des propriétés de cet acide. Cf. BERNTHSEN et BENDER, *Ber.*, 1883, 16, 1808. — BERNTHSEN, *Liebigs Ann.*, 1884, 224, 37. — B. D. TEWARI et S. DUTT, *Chem. Zentr.*, 1928, 1, 204.

lique, picrate de l'ester, dérivé benzylidénique de l'ester et l'acide benzylidénique) fondent à la même température que les dérivés correspondants de l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4, de même le mélange de deux séries des dérivés. Les autres données analytiques concordaient aussi complètement.

III

Condensation de l'acide isatique avec l'acide α-cétoglutarique. — L'acide α-cétoglutarique a été préparé d'après Blaise et Gault (6) et condensé avec l'acide isatique dans le milieu alcalin de la façon suivante :

On dissout à chaud de l'isatine (9 g.) dans une solution d'hydroxyde de potassium concentrée (150 cm³ de 30 0/0), on ajoute à la solution refroidie de l'acide cétoglutarique (10 g.) et on chauffe à l'ébullition pendant une demi-heure, on laisse refroidir et l'on acidifie par l'acide chlorhydrique (environ de 20 0/0); l'acide *gainoléine-acétique-3-dicarbonique-2.4* (VIII) se sépare en cristaux presque incolores que l'on filtre à la trompe et l'on lave bien à l'eau. L'acide a été purifié de la même manière que l'acide quinaldine-dicarbonique-3.4; il commence à brunir à 225°, F. 245° (avec décomposition).

Rendement 71 0/0 de la théorie par rapport à l'isatine.

Analyse	C ₁₂ H ₉ O ₃ N	calc.	C 56,78	H 3,30	N 5,09
		tr.	56,40	3,60	5,03, 5,05
P. M.	calc. 275	tr. (par titration)	274.		

Ester diéthylique. — Ethérifié par les méthodes habituelles, l'acide donne un ester diéthylique qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 195° avec décomposition et par saponification donne l'acide tricarbo- nique de départ.

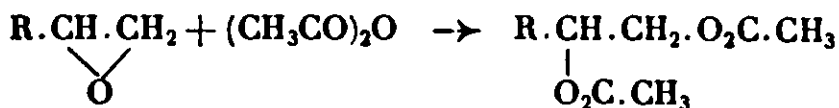
P. M. calculé pour C₁₇H₁₇O₆N, 331; tr. (par titration), 329 (*).

(Laboratoire de l'Institut de Chimie
de la Faculté des Sciences de Belgrade.)

**N° 129. — Ouverture des cycles hydrofuraniques et hydro-
pyraniques à l'aide de l'anhydride acétique. 1^{er} mémoire.
Carbures époxylés 1.4 et 1.5; par R. PAUL.**

(21.3.1939.)

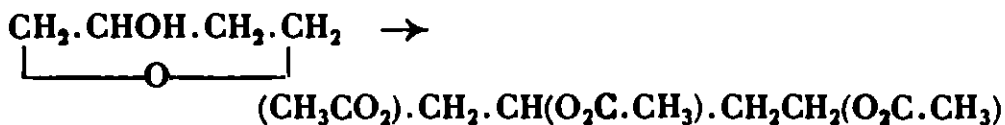
L'action de l'anhydride acétique sur les époxydes n'a été bien étudiée que dans le cas des oxydes d'éthylène (1) : il se forme alors régulièrement les diacétates des diols correspondants :



(6) BLAISE et GAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, (4), 9, 451.

(*) M. Petar Stupar a effectué la majeure partie des dosages de C, H et N. Nous lui en exprimons ici nos vifs remerciements.

En ce qui concerne la rupture du cycle tétrahydrofuranique par le même réactif, on ne connaît guère que deux exemples : l'époxy-1.4-butanol-3, qui est transformé à 125° en triacétine du butanetriol-1.3.4 (2).



et aussi l'époxy-1.4-heptanol-7 qui fournit également la triacétine de l'heptanetriol-1.4.7 mais à 150° (3). A propos de cette dernière réaction, M. Hamonet signale qu'en augmentant la proportion de chlorure de zinc (utilisé comme catalyseur), il se produit une certaine quantité de dérivé éthylénique.

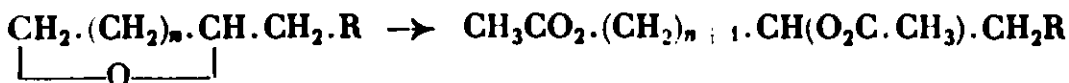
Quant aux époxydes 1.5 je n'en ai trouvé mention que dans un travail de Knoevenagel (4) qui obtint à partir du cinéol, à 180°, un mélange d'acétate de terpényle et d'ester diacétique de la terpène.

Des essais préliminaires m'ayant montré qu'aux températures indiquées par Pariselle et Hamonet, la plupart des époxydes 1.4 et 1.5 ne réagissaient pas sur l'anhydride acétique, j'ai repris d'une façon systématique l'étude de cette réaction. Il s'agissait en effet de déterminer l'influence du substituant sur la stabilité de l'hétérocycle, et aussi de rechercher si l'anhydride acétique ne permettrait pas d'atteindre commodément les diols 1.4 et 1.5, par l'intermédiaire de leurs diacétates, en utilisant comme matière première les dérivés tétrahydropyraniques et tétrahydrofuraniques. Ces époxydes, en effet, peuvent être facilement obtenus aujourd'hui à partir du furfural (5).

Conditions d'ouverture des hétérocycles.

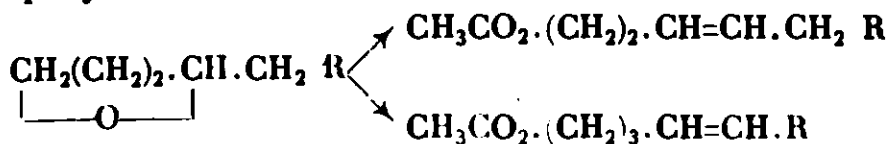
Dans les divers cas étudiés, l'anhydride acétique (contenant 10/0 de chlorure de zinc anhydre) n'agit pratiquement pas sur les époxydes hydrofuraniques et hydropyraniques à 125°, ni même à 150°. La rupture ne devient notable qu'à partir de 190° : elle s'effectue alors selon les deux réactions suivantes :

1° Formation d'un diacétate 1.4 ou 1.5.

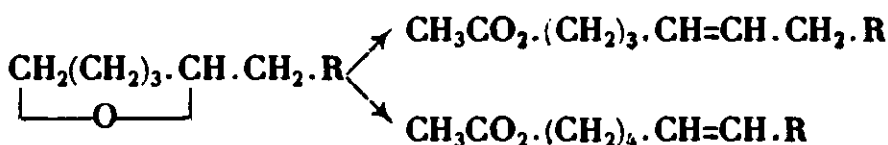


C'est cette réaction qui est seule observée avec les oxydes d'éthylène ;

2° Formation d'acétate d'alcools éthyléniques 1.3 et 1.4, s'il s'agit d'un époxyde 1.4 :



ou bien 1.4 et 1.5, s'il s'agit d'un époxyde 1.5.



Les rendements de chacune de ces réactions varient suivant les époxydes, comme le montrent les résultats rassemblés ci-dessous (*).

Epoxydes 1.5 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH} \cdot \text{R}'$ O	Taux de rupture	Diacétate	Acétate éthylénique
$\text{R}' = -\text{H}$	15 0/0	15 0/0	0 0/0
$-\text{CH}_3$	94	24	70
$-\text{C}_2\text{H}_5$	94	10	84
$-\text{C}_6\text{H}_5$	94	11	83
Epoxydes 1.4 $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH} \cdot \text{R}'$ O			
$-\text{H}$	66	66	0
$-\text{C}_2\text{H}_5$	96	22	64
$-\text{C}_6\text{H}_5$	94	18	76
$-\text{C}_2\text{H}_5$	92	15	77
$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	66	29	20

Une exception doit être faite pour le phényltétrahydropyran, dont la molécule se rompt presque entièrement au point de jonction de deux cycles.

Influence du radical R' sur l'importance relative de ces deux réactions.

Il est visible que la réaction 2 n'est importante que dans le cas des substituants à faible polarité, comme $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$...

Elle diminue avec $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, dont la tendance positive est plus forte que celle des radicaux précédents. Enfin elle ne se produit plus lorsque R' est un donneur d'électrons comme $\text{H} \rightarrow$, qui polarise négativement le carbone supportant le pont oxydique.

Dans ce dernier cas, le diacétate est le seul produit isolable.

C'est sans doute pour cette raison que les époxydes 1.2 ne fournissent que la réaction 1.

Influence du radical R' sur la stabilité de l'hétérocycle.

La difficulté d'ouverture du cycle paraît augmenter également avec la tendance négative du carbone secondaire lié à l'oxygène pontal. Une interprétation ionique simple de ce fait a déjà été donnée dans une note précédente (6).

La tension du cycle semble avoir également une certaine influence,

(*) Ces résultats ont été calculés en tenant compte des époxydes récupérés, sauf pour le tétrahydropyran et le tétrahydrofuran, trop volatils pour être récupérés sans pertes. Dans ces deux cas les rendement et le taux de rupture ont été calculés à partir de l'époxyde mis en œuvre.

du moins pour les premiers termes de chaque série. L'époxy-1.5-pentane, dont le cycle est dépourvu de tension (7), réagit très peu même à 230°. L'époxy-1.4-butane, dans lequel les valences oxydiques forment un angle de 108°, et dont le cycle possède par suite une tension de $1/2 (108^\circ - 90^\circ) = 9^\circ$ (angle normal des valences oxydiques : 90°), réagit beaucoup plus facilement.

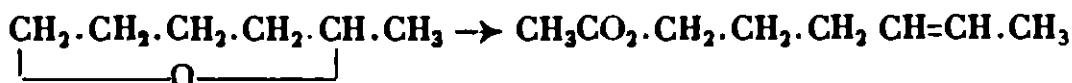
Il est assez curieux cependant que cette différence de réactivité ne se manifeste plus dans les homologues de ces époxydes, chez qui persistent ces différences de structure (8), et dont les taux de rupture sont pourtant sensiblement identiques.

Constitution des produits obtenus.

I. Acétines éthyléniques. — Le point d'ébullition des composés isolés établit sans ambiguïté qu'il s'agit d'alcools *primaires*.

La position de la double liaison a été déduite de leur ozonolyse. On a trouvé ainsi que lorsque les deux chaînons $-\text{CH}_2-$ situés de part et d'autre du carbone supportant le pont oxydique, n'étaient que peu ou pas différenciés, la double liaison s'établissait à droite et à gauche de ce carbone. Le mélange des acétines isomères ainsi obtenues est pratiquement inséparable par distillation ; on sait en effet que le déplacement d'une liaison éthylénique à l'intérieur d'une chaîne en C_7 ou C_8 n'agit presque pas sur les constantes physiques (9). De fait les acétines qu'on a préparées (à l'exception de celles qui provenaient du benzyltétrahydrofuran) bouillaient à point fixe.

Lorsque les deux $-\text{CH}_2-$ voisins de la liaison oxydique sont très différenciés, la double liaison semble devoir s'orienter du côté du carbone le plus positif. Dans l'époxy-1.5-hexane en effet, la liaison éthylénique s'établit exclusivement entre les carbones 4 et 5 :

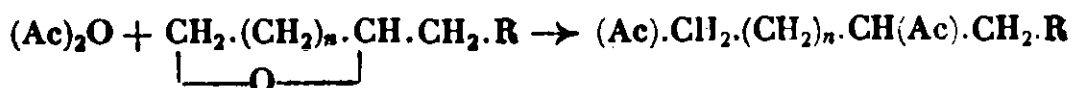


Bien que la configuration stéréochimique de ces composés n'ait pas été étudiée, les résultats obtenus à partir du benzyltétrahydrofuran, font envisager la présence simultanée des deux formes *cis* et *trans*.

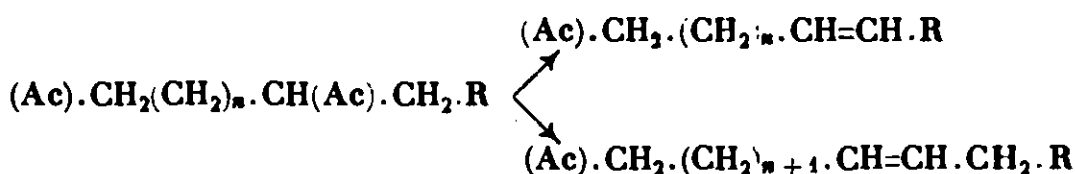
II. Diacétates. — Les diacétates provenant des époxydes biprimaires ont également une structure biprimaire, comme le montrent leurs points d'ébullition.

La structure des diacétates primaires-secondaires est moins sûrement déduite de celle des époxydes qui leur ont donné naissance. On peut en effet envisager la formation des acétines éthyléniques et des diacétates comme résultant des deux séries de réactions ci-dessous :

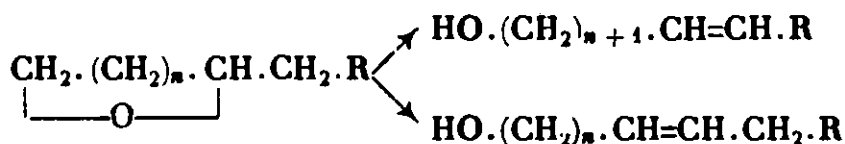
A) Formation directe du diacétate



et désacétylation ultérieure de ce composé.



B) Isomérisation de l'époxyde.



Puis acétylation de l'alcool ainsi formé par l'anhydride acétique, et production du diacétate par addition de l'acide acétique sur la double liaison.

Dans cette dernière hypothèse, un même époxyde pourrait donner naissance à trois diacétates différents, suivant le sens de l'addition de la molécule d'acide acétique.

Cependant l'hypothèse A paraît plus vraisemblable. Elle s'accorde d'abord avec le fait que le tétrahydropyran et le tétrahydrofuran ne conduisent qu'à un seul diacétate. De plus les diesters obtenus bouillent sensiblement à point fixe, le point d'ébullition de ceux qui proviennent des époxydes 1.5 étant un peu plus élevé que celui des diacétates venus des époxydes 1.4. Il est bien connu en effet que le passage d'un substituant du chaînon 5 au chaînon 4 dans l'heptane ou dans l'octane entraîne un léger abaissement du point d'ébullition.

Dans l'hypothèse B, on devrait au contraire obtenir un mélange bouillant entre 5 ou 6° ce qui n'a pas été observé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Matières premières.

Le tétrahydropyran a été obtenu par hydrogénation du dihydropyran (10), soit avec le noir de platine, soit avec le nickel de Raney. Avec ce dernier catalyseur, sous 50 at. et à 100°, 25 g. de dihydropyran ont été hydrogénés en 3 minutes.

Le tétrahydrofuran fut préparé par hydrogénation catalytique du furan récemment distillé. En utilisant le nickel de Raney, à 80° et sous 50 at. l'hydrogénation de 24 g. de furan a été effectuée en 25 minutes. Le rendement est théorique.

Tous les autres époxydes ont été obtenus ainsi qu'il a été indiqué dans un précédent mémoire (5).

Conditions du traitement à l'anhydride acétique.

Pour une molécule d'époxyde, on utilisait 1,5 molécule d'anhydride additionné de 1 0/0 de chlorure de zinc fondu. Le mélange était chauffé, en tube scellé, dans un bloc de bronze.

La réaction terminée, le contenu du tube est distillé directement sous pression normale d'abord pour récupérer l'époxyde inaltéré ainsi que l'acide acétique, puis sous pression réduite. Pour les termes supérieurs, le mélange était lavé à l'eau pour éliminer le chlorure de zinc.

Epoxy-1.5-pentane (Tétrahydropyran).

1^{er} essai. — 12 g. d'époxyde soumis au traitement précédent pendant 10 heures à 200° ont donné 2 g. de diacétate. Rendement 7,5 0/0.

2^e essai. — La même quantité d'époxyde traitée à 230° pendant 17 heures a donné 4 g. de diacétate. Rendement 15 0/0.

Au cours de la rectification du produit de ces deux essais on a récupéré une quantité importante d'époxyde inaltéré, mais on n'a pas rencontré d'acétate de pentényle (Eb. : 152°) produit normal de la réaction 2.

Le diacétate de pentanedol-1.5, rectifié, bout à 122-124° sous 12 mm. et par refroidissement se prend en aiguilles soyeuses fusibles à + 2° : ces constantes sont en bon accord avec celles que M. Hamonet a indiquées pour ce composé (11).

Epoxy-1.5-hexane (Méthyl-tétrahydropyran).

A 150° aucune réaction après 6 heures de chauffage.

A 165°, on a pu mettre en évidence une petite quantité de produits de rupture.

A 200° (durée : 8 heures), 10 g. d'époxyde ont donné 10 g. d'acétine éthylénique (rendement 70 0/0) et 5 g. de diacétate (rendement 24 0/0).

1) *Acétate de l'hexène-4-ol-1.*

Liquide mobile bouillant à 73° sous 20 mm. Son odeur forte et alliée, rappelle l'essence de rue (*).

$d_{15}^{15} = 0,9082$ $n_D^{15} = 1,42835$ R. M. = 40,24 trouvé R. M. = 40,34 calculé
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 41,67$ Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 41,40$.

Les constantes de cet ester sont très voisines de celles de son isomère, l'acétate de l'hexène-3-ol-1, que Walbaum obtint à partir de l'alcool extrait de l'essence de menthe japonaise (12).

$\text{Eb}_{25} = 75-76^\circ$ $d_{15}^{15} = 0,9077$ $n_D^{20} = 1,42355$.

Ozonolyse. — Une solution de 3 g. d'acétate dans 25 cm³ de tétrachlorure de carbone, est traitée à - 10° par un lent courant d'oxygène ozonisé, jusqu'à ce qu'une prise d'essai ne décolore plus une solution chlorocarbonique de brome (durée : 3 heures).

(*) La plupart des appréciations olfactives mentionnées dans ce travail m'ont été communiquées par M. S. Sabetay, que je remercie très vivement de son obligeance.

Le solvant est alors chassé dans le vide à 35°, et à l'ozonide huileux restant, on ajoute 100 cm³ d'eau, 2 g. de zinc en poudre et quelques gouttes de nitrate d'argent, pour assurer la destruction de l'eau oxygénée. On agite, et après addition d'un cristal d'hydroquinone, on distille très lentement, en recueillant les vapeurs dans un serpentín refroidi à — 70°.

Le distillat est séparé de la glace par décantation. Une partie, ajoutée à une solution acétique de *p*-nitrophénylhydrazine donne immédiatement une hydrazone qu'on fait recristalliser dans le méthanol. Sur l'autre portion, ainsi que sur l'eau de fusion de la glace, on recherche le méthanal par les réactions habituelles :

	Produit étudié	Méthanal	Ethanal
R. de Schiff.....	Rouge	R. violet	Rouge
R. de Groese-Bohle	0	Violet	0
Phénol et ac. sulfurique	Jaune	Cramoisi	Jaune
<i>p</i> -nitrophénylhydrazone. {	P. F..	181°	128,5° (13)
	C 0/0.	53,9	53,6
	H 0/0.	5,37	5,3

La présence d'éthanal, à l'exclusion de toutes traces de méthanal, situe donc bien la double liaison entre les carbones 4 et 5.

2) Diacétate de l'hexane-diol-1.5

Liquide peu mobile, bouillant à 125-127° sous 14 mm.

$d_{43}^{15} = 1,017$ $n_D^{15} = 1,42950$ R. M. = 51,25 trouvé R. M. = 51,69 calc.
Dosage d'acétique Trouvé CH₃CO₂ = 58,11 Calculé pour C₁₆H₁₈O₄, CH₃CO₂ = 58,41.

Epoxy-1.5-octane (Ethyl-tétrahydropyran).

A partir de 18 g. d'époxyde maintenu dans les conditions précédentes à 200° pendant 8 heures, on a recueilli 22,5 g. d'acétines éthyléniques (rendement 84 0/0) et 4 g. de diacétate (rendement 10 0/0).

1) Acétates de l'octène-4-ol-1 et de l'octène-5-ol-1.

Le mélange des deux isomères distille à 96-97° sous 14 mm. Odeur grasse, un peu rance, rappelant celle de l'œnanthol.

$d_{17}^{17} = 0,892$ $n_D^{17} = 1,43306$ R. M. = 49,63 trouvée R. M. = 49,58 calculée
Dosage d'acétique Trouvé CH₃CO₂ = 34,27 Calculé pour C₁₀H₁₈O₄, CH₃CO₂ = 34,70.

Ozonisation. — Elle a été conduite comme dans le cas précédent. Le mélange d'aldéhydes condensés est séparé par rectification en deux fractions, A (50-55° avec point fixe à 50°) et B (70-75°), qu'on ajoute aussitôt à une solution acétique de *p*-nitrophénylhydrazine.

La *p*-nitrophénylhydrazone provenant de la fraction 50-55° est recristallisée dans le méthanol : lamelles orangées, fusibles à 122°.

Analyse Trouvé C 55,53 H 5,62 Calculé pour C₈H₁₄O₂N₂, C 55,9 H 5,7

C'est donc bien la *p*-nitrophénylhydrazone du propanal; le mélange avec un échantillon préparé à partir de propanal pur, fond également à 122°.

La fraction B donne aussi un hydrazone, mais qui cristallise mal. On la purifie le plus possible, par dissolution dans le benzène et précipitation par l'éther de pétrole. Lamelles jaunes d'or fusibles à 92-93°.

Analyse Trouvé C 56,51 H 5,81 Calculé pour $C_9H_{11}O_2N_2$ (*p*-nitrophénylhydrazone du propanal) C 55,9 H 5,7 Calculé pour $C_{10}H_{13}O_2N_2$ (*p*-nitrophénylhydrazono du butanal) C 57,0 H 6,2.

Il s'agit donc vraisemblablement d'un mélange de propanal et de butanal, dont la *p*-nitrophénylhydrazone fond à 87°.

2) Diacétate de l'octane-diol-1.5.

Liquide d'odeur faible et fruitée. Bout à 153-155° sous 20 mm.

$d_{4}^{20} = 0,9558$ $n_D^{20} = 1,43537$ R. M. = 60,92 trouvée R. M. = 60,96 calculée
Dosage d'acétyls. Trouvé $CH_3CO_2 = 51,10$ Calculé pour $C_{18}H_{34}O_4$, $CH_3CO_2 = 51,30$

Epoxy-1.5-nonane (Butyl-tétrahydropyran).

Dans les conditions de l'essai précédent, 20 g. d'époxy-1.5-nonane, ont donné 21,4 g. d'acétines éthyléniques (rendement 83 0/0) et 4 g. de diacétate (rendement 11 0/0).

Le mélange des acétates du nonène-4-ol-1 et du nonène-5-ol-1, bout à 117° sous 20 mm. Son odeur à tonalité vert de violette rappelle celle de l'heptyne carbonate de méthyle.

$d_{4}^{20} = 0,890$ $n_D^{20} = 1,43848$ R. M. = 54,20 calculée R. M. = 54,32 trouvée
Dosage d'acétyls. Trouvé $CH_3CO_2 = 32,22$ et $32,14$ Calculé pour $C_{11}H_{20}O_2$, $CH_3CO_2 = 32,06$.

Epoxy-1.5-phényl-5-pentane (phényltétrahydropyran).

Le produit principal de la réaction est le *diphényle* (P. F. 70°); il se forme en outre une notable quantité de résines ce qui nous a fait abandonner l'étude de ce composé.

Epoxy-1.4-butane (Tétrahydrofuran).

A 200° la rupture se fait difficilement. A 230°, au bout de 8 heures de chauffage, 15 g. d'époxyde ont donné 24 g. d'ester diacétique et 4 g. d'une fraction bouillant vers 160-165° sous 10 mm. qui n'a pas été identifiée.

Les fractions de tête soigneusement rectifiées permettent de récupérer une certaine quantité de tétrahydrofuran (15 0/0 environ de l'époxyde mis en œuvre); elles ne renferment pas d'acétate de butényle (réaction 2).

Le diacétate du butane-diol-1.4 (rendement 66 0/0) bout à 108° sous 10 mm. et à 229-230° sous la pression normale.

$$d_{15}^{20} = 1,058 \quad n_D^{20} = 1,42755 \quad R. M. = 42,27 \text{ trouvée} \quad R. M. = 42,46 \text{ calculée}$$

Epoxy-1.4-hexane (Ethyl-tétrahydrofuran).

Il a été traité dans les mêmes conditions que son isomère 1.5.

1) *Acétates de l'hexène-4-ol-1 et de l'hexène-3-ol-1.*

Ce mélange, obtenu avec un rendement de 64 0/0 bout à 72-73° sous 20 mm. Son odeur est sensiblement la même que celle de l'acétate de l'hexène-4-ol-1.

$$d_{15}^{20} = 0,0076 \quad n_D^{20} = 1,42855 \quad R. M. = 40,29 \text{ trouvée} \quad R. M. = 40,34 \text{ calculée}$$

Dosage d'acétyle Trouvé $CH_3CO_2 = 41,40$ et $41,47$ Calculé pour $C_6H_{10}O_2$, $CH_3CO_2 = 40,40$.

Ozonisation. — Conduite comme dans le cas de l'acétate de l'hexène-4-ol-1. La *p*-nitrophénylhydrazone fournie par le distillat aldéhydique, n'a pu être résolue en ses constituants, par cristallisation :

	P. F.	CO/O	H O/O
<i>p</i> -nitrophénylhydrazone obtenue.....	121°-122°	54,6	5,34
— de l'éthanal.....	128,5°	53,8	5,05
— du propanal....	121°	56,0	5,7

Il semble donc qu'on ait traité un mélange en partie égale d'éthanal et de propanal.

2) *Diacétate de l'hexane-diol-1.4* (rendement 22 0/0).

Bout à 123-125° sous 14 mm., soit 1 à 2° plus bas que son isomère 1.5.

$$d_{15}^{20} = 1,011 \quad n_D^{20} = 1,42985 \quad R. M. = 51,59 \text{ trouvée} \quad R. M. = 51,69 \text{ calculée}$$

Dosage d'acétyle Trouvé $CH_3CO_2 = 58,08$ Calculé pour $C_{10}H_{18}O_4$, $CH_3CO_2 = 58,41$.

Cet ester avait été déjà obtenu par Wohlgemuth à partir du diol correspondant (14). Point d'ébullition mentionné : 122° sous 14 mm.

Epoxy-1.4-octane (Butyl-tétrahydrofuran).

Même traitement que pour son isomère l'époxy-1.5-octane.

1) *Acétate de l'octène-4-ol-1 et de l'octène-3-ol-1.*

Obtenus avec un rendement de 76 0/0. Même odeur que le mélange correspondant préparé à partir du propyl-tétrahydropyran. Bout à 94-95° sous 13 mm.

$$d_{15}^{20} = 0,893 \quad n_D^{20} = 1,43477 \quad R. M. = 49,65 \text{ trouvée} \quad R. M. = 49,58 \text{ calculée}$$

Dosage d'acétyle Trouvé $CH_3CO_2 = 34,94$ Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$, $CH_3CO_2 = 34,70$

Ozonolyse — Le produit d'hydrolyse de l'ozoaide est distillé jusqu'à ce que le liquide passe clair et inodore; le distillat est séparé en deux couches :

A) Couche aqueuse. — Elle ne contient ni *méthanal* (réactions de Gross Bohle et de Hehner négatives), ni *éthanal* (réaction de Simon : négative).

B) Couche insoluble. — Séchée et rectifiée elle présente deux points fixes très nets à 72° et à 99°. La quantité de produit étant trop faible pour pousser plus loin la rectification, et d'autre part les *p*-nitro-phénylhydrazones du butanal et du pentanal étant très difficiles à séparer, on a oxydé l'ensemble des aldéhydes par la quantité calculée d'oxyde d'argent.

La solution des sels d'argent est précipitée exactement par le carbonate de sodium; la liqueur filtrée, est alors acidifiée par l'acide sulfurique, en présence de rouge Congo.

On distille les 4/5 du liquide et dans la distillation caractérise les acides organiques selon la technique de Duclaux.

En utilisant l'eau de chaux et le tournesol comme indicateur, on a obtenu les nombres suivants :

cm ³ dist.	10	20	30	40	50	60	70	80
Rapports de Duclaux.	19,6	36,1	50,5	62,7	73,1	80,9	87,8	93

Des tableaux dressés par Duclaux (15) pour les mélanges d'acides, on peut déduire facilement les chiffres correspondants à la distillation d'un mélange d'une partie d'acide valérianique et de 7,5 parties d'acide butyrique :

cm ³ distillés	10	20	30	40	50	60
Rapports de Duclaux.	19,3	36,2	50,35	62,65	72,9	81,0

C'est sensiblement la suite trouvée plus haut. ce qui montre qu'on a oxydé un mélange de pentanal et de butanal (ce dernier étant le plus abondant). Si l'on admet que la composition du mélange des aldéhydes correspond à celle du mélange des acétines, le produit décrit plus haut contiendrait donc environ 88 0/0 d'acétate de l'octène-4-ol-1 et 22 0/0 de l'acétate de l'octène-3-ol-1.

2) Diacétate de l'octane-diol-1.4.

Bout à 142-158° sous 13 mm. Odeur très faible.

$d_4^{20} = 0,967$ $n_D^{20} = 1,43447$ R. M. = 60,76 trouvée R. M. = 60,94 calculée
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 51,36$ Calculé pour $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_4$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 51,30$.

Epoxy-1.4-nonane (Amyl-tétrahydrofuran).

Cet époxyde traité comme son isomère 1.5, fournit le diacétate du nonane-diol-1.4 avec un rendement de 15 0/0 et un mélange d'acétate du nonène-1-ol-1 et du nonène-3-ol-1, avec un rendement de 75 0/0.

Ce mélange bout à 117-118° sous 20 mm. Son odeur est identique

à celle du mélange d'acétates du nonène-5-ol-1 et du nonène-4-ol-1 obtenu à partir de l'époxy-1.5-nonane.

$d_{4}^{20} = 0,8899$ $n_D^{20} = 1,43838$ R. M. = 54,87 trouvée R. M. = 54,90 calculée
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 81,92$ Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 32,06$

Epoxy-1.4-phényl-5-pentane (Benzyl-tétrahydrofuran)

A partir de 25 g. d'époxyde, traité pendant 9 heures à 190°, on a recueilli :

8,5 g. d'époxyde inaltéré.

4 g. d'une fraction 160-175° sous 18 mm.

7,5 g. de diacétate.

La fraction 160-175°, malgré plusieurs rectifications ne fournit pas de produit bouillant à point fixe. L'analyse et les constantes de la fraction 153-158° sous 14 mm. (la plus importante) montrent cependant qu'il s'agit bien d'acétates de phényl-pentényle.

$d_{4}^{20} = 1,0150$ $n_D^{20} = 1,51592$ R. M. = 60,00 trouvée R. M. = 59,83 calculée
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 28,79$ Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 28,92$.

La difficulté de la séparation vient sans doute de la présence des deux isomères :



Chacun de ces composés étant susceptible d'exister sous deux formes, *cis* et *trans* et les points d'ébullition de ces quatre dérivés possibles étant différents, on n'a pas poussé plus loin le fractionnement.

Néanmoins pour vérifier cette hypothèse, l'ensemble des acétines a été hydrogéné : 18 g. de mélange recueilli entre 150 et 170° sous 14 mm. ont fixé 1800 cm³ d'hydrogène (volume théorique : 1975 cm³). Le produit rectifié distille entièrement entre 163° et 168° sous 20 mm. Une seconde distillation fournit l'acétate du phényl-pentanol-1.5 bouillant à 153° sous 12 mm.

$d_{4}^{20} = 0,998$ $n_D^{20} = 1,49235$ R. M. = 60,23 trouvée R. M. = 60,30 calculée
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 28,68$ Calculé pour $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 28,64$.

Diacétate du phényl-5-pentanediol-1.4.

Liquide épais obtenu avec un rendement de 29 0/0, bout à 196-197° sous 16 mm. et semble-t-il avec une légère décomposition, car les têtes de chaque rectification sont acides et renferment des traces de composé éthylénique.

$d_{4}^{20} = 1,078$ $n_D^{20} = 1,49383$ R. M. = 71,77 trouvée R. M. = 71,19 calculée
Dosage d'acétyle Trouvé $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 44,06$ Calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$, $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 44,89$

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TRUCBOT, *C. R.*, t. 61, p. 1170. — WUETZ, *Ann. Chim.* (3), 1863, 69, 335 et 371. — BIGOT, *Ann. Chim.* (6), 1891, 22, 452 et 488. — PARISSELLE, *Ann. Chim.* (8), 1911, 24, 359.
- (2) PARISSELLE, *Ann. Chim.* (8), 1911, 22, 366.
- (3) HAMONET, *Ann. Chim.* (9), 1918, 10, 24.
- (4) KNOEVENAGEL, *Lieb. Ann.*, 1914, 402, 111.
- (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 311; *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 6, 1053.
- (6) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 745.
- (7) HIBBERT et ALLEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 4115.
- (8) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 6, 331.
- (9) SCHUMMAN et BOORD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 4930.
- (10) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 1489.
- (11) HAMONET, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1905, 33, 531.
- (12) WALHEAUM, *J. prak. Chem.* (2), t. 96, 249.
- (13) HYDE, *Ber.*, 1899, 32, 1813.
- (14) WOLGBMUTH, *Ann. Chim.* (9), 1914, 2, 429.
- (15) DUCLAUX, *Traité de Microbiologie*, Paris, 1900, 3, 393.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

**N° 130. — Préparation des aldéhydes en C_{10} , C_{12} , C_{14} ,
à partir de l'huile de Coprah;
par René ESCOURROU.**

(25.3.1939.)

Les acides gras obtenus par saponification de l'huile de coprah ont été transformés en chlorures d'acides et ceux-ci hydrogénés, sous pression réduite et sur le platine, pour avoir les aldéhydes correspondants.

A la pression atmosphérique, cette même réduction ne permet pas de passer aux aldéhydes; le nickel de Raney ne donne pas davantage de résultat, même en opérant ici dans le vide, et nous n'avons pu atteindre ces aldéhydes à poids moléculaire élevé qu'avec l'emploi du platine et de la pression réduite.

L'huile de coprah est riche, comme l'on sait, en glycérides des acides gras en C_{10} , C_{12} , C_{14} , et particulièrement en C_{12} (acide laurique) dont elle contient jusqu'à 45 0/0. Il était donc naturel de songer à utiliser cette matière première bon marché pour arriver aux aldéhydes gras correspondants.

La réduction du groupement carboxyle des acides gras supérieurs en aldéhyde fût tentée, pour la première fois, par Krafft (1), en soumettant à la distillation un mélange du sel de calcium de l'acide et de formiate de calcium. Plus tard, Rosenmund (2) indi-

(1) KRAFFT, *Ber.*, 1880, 13, 1413.

(2) ROSENMUND, *Ber.*, 1918, 51, 585; 1921, 54, 435 et 55, 609.

qua un procédé basé sur la transformation de l'acide en chlorure que l'on réduit ensuite catalytiquement en milieu liquide au contact de palladium monté sur support de sulfate de baryte (SO_4Ba à 5 0/0 de Pd.) ; on obtiendrait, ainsi, l'aldéhyde à même nombre d'atomes de C. que l'acide initial ;



Mais, en réalité, lorsqu'on veut utiliser ce procédé on se heurte à des difficultés provenant principalement de l'empoisonnement du catalyseur par ClH dégagé ; l'auteur essaya bien d'obvier à cet inconvénient en incorporant de la quinoléine sulfurée agissant à la fois comme retardateur et absorbant du gaz chlorhydrique, mais les résultats demeurèrent inconstants et furent discutés, en particulier par Schliezensky (3) ; aussi ce procédé dût être délaissé dans la pratique.

Feulgen et Behrens (4), à l'occasion de leurs recherches sur le « plasmal » ont essayé de reprendre la méthode en la perfectionnant et, principalement, dans le cas des acides gras ; ils ont montré qu'avec l'acide stéarique, la méthode de Rosenmund, comme celle de Krafft, conduisait à un polymère de l'aldéhyde.

Par ailleurs, la réduction en milieu gazeux ne semblait pas pouvoir donner de résultat satisfaisant, surtout pour les chlorures d'acides à poids moléculaire un peu élevé, étant donnée leur facilité de dissociation qui fût signalée par Maihle (5) :

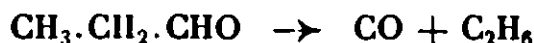


le dérivé halogéné se décomposant à son tour, vers 400°, avec départ de ClH on obtient finalement un carbure éthylénique.

Enfin, une autre difficulté de cette méthode d'hydrogénation semblait devoir résulter, en outre, du manque de stabilité des aldéhydes à leur température d'ébullition qui, en présence de catalyseur conduisent à :



Sabatier et Senderens (6) ont signalé cette décomposition déjà à partir du propanal et pour une température à peine supérieure à 200° :



On connaît, néanmoins, quelques cas où la réduction catalytique des chlorures d'acides a été tentée en milieu gazeux.

Koble et Saytzeff (7) en hydrogénant ainsi le chlorure de benzoyle sur le palladium ont obtenu une très petite quantité de ben-

(3) SCHLIEWENSKY, *Z. ang. Chem.*, 1922, 35, 483.

(4) FEULOEN et BEHRENS, *Z. physiol. Chem.*, 1928, 177, 221.

(5) MAIHLE, *C. R.*, 1925, 180, 111.

(6) SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, 1905, 4, 474.

(7) KOBLE et SAYTZEFF, *J. prakt. Chem.*, 1871, 4, 418.

zaldéhyde décelable par son odeur et par le réactif de Schiff, mais il y avait une proportion abondante de carbures et d'alcool à côté de chlorure non transformé.

Grignard et Mingasson (8) ont réussi avec beaucoup plus de succès la réduction catalytique de différents chlorures d'acides en milieu gazeux, en appliquant la méthode d'hydrogénation sous pression réduite, précédemment mise au point et utilisée à l'origine pour les méthylhepténols tertiaires (9). G. Mingasson a soigneusement étudié cette réduction et obtenu, ainsi, le benzaldéhyde, l'aldéhyde phénylacétique, l'aldéhyde isovalérique, l'aldéhyde isobutylacétique mais, dans la série grasse, il n'est pas allé au delà des aldéhydes en C_6 .

Pour nos acides gras à P. M. un peu élevé, nous avons eu à tenir compte de la plus ou moins grande difficulté de préparation de leurs chlorures d'acides et de leur manque de stabilité à la chaleur.

Les premiers travaux se rapportant aux chlorures des acides saturés des graisses sont dus à Grimm (10) qui obtint le chlorure décanoïque (caprique); Krafft et ses collaborateurs (11) en préparèrent, ensuite, un certain nombre en utilisant le pentachlorure de phosphore, tandis que Caspari (12) et Blau (13) substituèrent le trichlorure au penta; le premier, Izar (14) prit le chlorure de thionyle comme agent de chloruration pour ces acides.

Feulgen et Behrens (*loc. cit.*) ont apporté une technique précise pour l'obtention du chlorure de stéaryle par Cl_5P , tandis que Escher (15) revient au chlorure de thionyle.

Récemment, Taüfel et Kunkle (16) ont pu préparer le chlorure de l'acide oléique dans de bonnes conditions, et pour la préparation de notre chlorure de lauryle nous avons essayé leur technique comparativement à celle de Caspari.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nous sommes parti de l'huile de coprah précédemment utilisée pour l'hydrogénation dans le vide et dont nous avons déjà déterminé et donné toutes les caractéristiques (17).

(8) G. MINGASSON, La catalyse dans le vide, thèse ingénieur-docteur. Lyon 1927.

(9) R. ESCOURROU, thèse sciences physiques, Lyon 1925 et l'Hydrogénation catalytique dans le vide. Annales de l'Université de Lyon, 1925. Gauthier-Villars, Paris.

(10) GRIMM, *Ann.*, 1871, 167, 272.

(11) KRAFFT et BÜRGER, *Ber.*, 1884, 17, 1378. — KRAFFT et KÖNIG, *Ber.*, 1890, 23, 2885.

(12) GASPARI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1902, 27, 305.

(13) BLAU, *Monatsh.*, 1905, 26, 95.

(14) IZAR, *Biochem. Z.*, 1912, 40, 401.

(15) ESCHER, *Helv. Chim. Acta*, 1929, 12, 27.

(16) K. TAUFEL et F. KUNKLE, *Fettchemie Umschau*, 1935, 2, 27-29. Munich.

(17) R. ESCOURROU, L'hydrogénation catalytique sous pression réduite de l'huile de coprah et de ses acides gras, *Bull.*, 1939, 6, p. 191-201.

Nous avons libéré les acides gras de cette huile par la méthode de Dalican : saponification complète par la soude en solution alcoolisée, puis mise en liberté des acides gras par addition d'acide sulfurique.

Séparation des acides gras.

Nous avons ainsi préparé plusieurs centaines de grammes d'acides gras. Après avoir séché sur sulfate de sodium anhydre, nous avons procédé à une rectification soignée dans le vide, à la colonne.

Voici, dans le tableau ci-dessous, la marche d'une rectification partielle (18) :

Eb. 15-19 mm.	Poids	Rendement	Densité	n_D^{63}	F.
140-165°	45 g.	9 0/0	$d_4^{18} = 0,915$	1,4165	liq. à 20°
165-170°	10	2		1,4225	liq. à 20°
170-175°	20	4		1,4250	—
175°	45	9	$d_4^{63} = 0,871$	1,4265	87-88°
175-180°	35	9		1,4268	—
180-184°	15	3		—	—
184°	140	28	$d_4^{63} = 0,875$	1,4280	42-48°
196°	10	2	$d_4^{63} = 0,869$	1,4321	45-48°
196-200°	15	3		1,4352	—
200-205°	10	2		—	—
> 205°	140	28		1,4423	—

Les portions 140-165° et 165-170° sont fluides et toutes les autres concrètes à la température ordinaire. On pourra noter la gradation régulière des indices de réfraction :

1°. Poids de l'huile de coprah utilisé	580 g.
2°. Poids total des acides gras bruts	525
3°. Poids total des acides gras distillés	395
4°. Pertes dues à la distillation	30
5°. Rendement total de la distillation	94 0/0

Il est inutile de passer par l'intermédiaire des éthers méthyliques si l'on a simplement en vue l'obtention de l'aldéhyde C_{12} , l'acide laurique ainsi séparé étant suffisamment pur, comme nous l'avons vérifié d'après ses constantes et par la détermination de son poids et réfraction moléculaires :

	P. M.	R. M. (19)
Trouvé.....	200	58,9
Calculé pour $C_{11}H_{22}.CO_2H$	200,2	59,2

Par contre, la purification des acides caprique et myristique n'est pas assez efficace par ce procédé, comme nous avons pu nous en rendre compte en déterminant le poids moléculaire (182 au lieu de 172 pour le caprique, et 224 au lieu de 228 pour le myristique).

(18) Un de mes élèves, M. ELIAZARIAN a bien voulu, sur ma demande, procéder à plusieurs de ces rectifications sur des quantités importantes d'acides gras, et je suis heureux de l'en remercier ici.

(19) Formule de LORENTZ et LORENZ ; iucrémments d'EISENLOHR.

Néanmoins, on peut encore pratiquement aboutir à une séparation suffisante en rectifiant, à la colonne, dans le vide, leurs chlorures d'acides impurs. Cependant, si l'on veut obtenir des aldéhydes C_{10} et C_{14} qui ne soient pas « bouquetés » par des traces de laurique, il sera bon de purifier les acides par leurs éthers méthyliques.

Obtention des chlorures d'acides gras.

1° *Chlorure de l'acide laurique.* — Après quelques essais préalables pour établir le meilleur procédé de préparation, par Cl_3P , $POCl_3$, chlorure de thionyle, etc., nous avons retenu deux méthodes : celle appliquée par Taüfel et Kunkle dans le cas de l'acide oléique et celle de Caspari (*loc. cit.*) par le trichlorure de phosphore mais, en définitive, c'est celle-ci qui nous a donné, et de beaucoup, les meilleurs résultats.

On chauffe l'acide avec un léger excès de Cl_3P , au B.-M., environ 25 minutes ; il se forme deux couches et, après élimination de la couche inférieure très visqueuse d'acide phosphorique, nous avons obtenu par rectification le chlorure de lauryle pur, passant à 141° sous 14 mm., avec un rendement voisin de 80 0/0.

2° *Chlorure de l'acide myristique.* — La portion Eb_{15} : $195-200^\circ$ des acides gras nous a donné, en suivant la même technique que ci-dessus, le chlorure de myristyle, passant à 195° sous 45-47 mm., après avoir éliminé un peu de chlorure de lauryle par rectification.

3° *Chlorure de l'acide caprique.* — Nous l'avons obtenu à partir de la fraction impure $170-175^\circ$ des acides gras rectifiés. A la rectification, il passe vers 115° sous 13 mm. ; et vers 130° sous 8 mm., on sépare une quantité notable de chlorure de lauryle.

4° *Chlorure de l'acide caprylique.* — 37 g. du mélange des acides gras fluides, correspondant à la fraction $140-145^\circ$, ont été traités 20 minutes au B.-M. avec 42 g. de Cl_3P . En suivant le processus habituel, nous avons séparé à la rectification 29 g. passant à $75-77^\circ$ sous 8-10 mm. ; c'est le chlorure de capryle que l'on isole ainsi aisément de ses homologues supérieurs.

Hydrogénation sous pression réduite et sur le Pt des chlorures d'acides gras.

I. — RÉDUCTION DU CHLORURE DE LAURYLE.

1^{er} essai : $P = 170-180$ mm. $T = 300-320^\circ$.

Nous avons utilisé comme catalyseur le platine monté sur ponce granulée très fine, et ayant déjà servi précédemment (*p*-toluquinoléine, arachide, etc.). Pour le nettoyer et le régénérer, après lavages à l'éther nous l'avons soumis vers $250-300^\circ$ à des traitements alternés par l'air et l'hydrogène.

En faisant passer lentement le chlorure de lauryle liquide, on recueille dans le premier condenseur de l'appareil à catalyse, un produit incolore qui ne tarde pas à se solidifier, il n'a plus l'odeur

du chlorure d'acide mais celle de l'aldéhyde. Quelques gouttes versées dans le réactif de Schiff surnagent et prennent très rapidement la coloration rose caractéristique. Nous avons vérifié que le produit initial ne donnait rien dans ces conditions.

A partir de 20 g. de chlorure d'acide, nous avons ainsi recueilli 15 g. de produit par suite de légères pertes dans le vide en raison du refroidissement insuffisant.

Par rectification sous 15-17 mm., nous avons séparé environ : 2 à 3 g. vers 66°, 10 g. à 85-87° et 2 g. vers 94°. Il ne reste dans le ballon qu'un faible résidu.

Identification de la fraction Eb₄₅ : 85-87°. — Cette fraction liquide, bien que recolorant la fuchsine ne contient que des traces d'aldéhyde et ne donne pas de combinaison bisulfite.

Sa légère fluorescence bleuâtre serait due, semble-t-il, à la présence d'hydrocarbures et rectifiée, à nouveau, cette fois à la pression ordinaire, elle passe presque entièrement à Eb₇₆₀ : 194-195° ; ne réagit pas sur le sodium.

Nous avons déterminé :

$$d_4^{18} = 0,756; \quad n_D^{19} = 1,4255.$$

Il s'agit d'undécane C₁₁H₂₄, qui aurait pris naissance selon :



Réfraction moléculaire :

Trouvé	52,77	Calculé pour C ₁₁ H ₂₄	52,75
--------	-------	--	-------

Donc, comme on le voit, à cette température relativement élevée, même sous pression réduite, l'hydrogénation du chlorure de lauryle s'accompagne de réactions secondaires, en particulier d'une destruction sur le Pt de l'aldéhyde formé et on n'obtient que très peu d'aldéhyde.

2° *essai* : $P = 50 \text{ mm.}$ $T = 200-205^\circ.$

Etant donné les résultats précédents, il convenait de tenter un nouvel essai à une température moins élevée et sous un vide meilleur.

Au préalable, le catalyseur fut simplement nettoyé par chauffage dans un courant d'hydrogène vers 300°.

Le produit recueilli dans le condenseur se prend, cette fois, instantanément en une masse blanche, vers la fin, néanmoins, légère teinte qui pourrait traduire une fatigue du catalyseur.

Chlorure de lauryle employé.....	30 g.
Poids du produit condensé.....	23 g.

Petite perte par entraînement dans la canalisation, par suite du dégagement abondant de ClH, le refroidissement des condenseurs n'ayant pas été suffisant.

Le produit obtenu sent fortement l'aldéhyde laurique avec à

peine une trace de chlorure d'acide ; après destruction de celui-ci par un peu d'eau, séchage sur sulfate de soude anhydre, on a à la rectification :

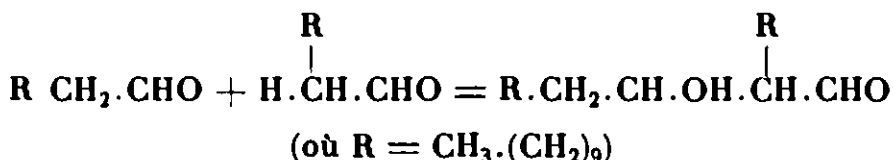
L'aldéhyde C_{12} , passant à Eb_{12} : $128-130^\circ$; odeur très pure d'aldéhyde (sans chlorure), environ $1/3$; notons pourtant une légère élévation du point de fusion : F. 46° (au lieu de $44^\circ,5$) ;

Vers $138-145^\circ$ sous 12 mm., de l'aldéhyde souillé par un peu d'acide. F. 42° ;

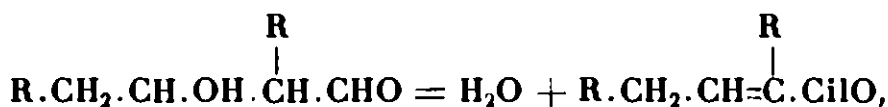
Et ensuite, un produit séparé vers 234° sous 14-15 mm., donnant au refroidissement des cristaux transparents, lesquels après essorage et recristallisations dans un mélange alcool/éther fondent à 47° , $d_{50} = 0,7798$, que l'on peut identifier avec le *tricosane* : $C_{23}H_{48}$.

Sa présence semble pouvoir s'expliquer de la façon suivante :

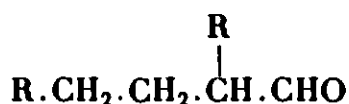
Dans un premier stade, aldolisation de l'aldéhyde favorisée, comme on le sait, par ClH :



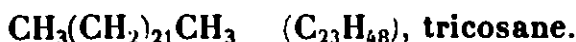
Puis déshydratation de l'aldol (crotonisation) :



Fixation d'H sur la double liaison, au contact du platine :



Et enfin, perte de CO comme précédemment, se produisant à plus forte raison ici sur une chaîne plus longue, pour donner :



Remarque. — Il y a intérêt, autant que possible, à mener la réduction très lentement pour ne pas laisser de chlorure non transformé qui rend, ultérieurement, la purification plus difficile en entraînant des pertes et réactions secondaires. Lorsque nous avons été amené à éliminer une certaine proportion de chlorure par traitement à l'eau bicarbonatée et extraction à l'éther, nous avons également constaté la présence, à côté de l'aldéhyde, d'un peu d'alcool laurique qui pourrait avoir pris naissance selon la réaction de Cannizaro, ou résultant, plus simplement, d'une hydrogénation plus avancée de l'aldéhyde sur le catalyseur.

3^e essai : $P=50 \text{ mm.}$, $T=160^\circ$ mais, en milieu liquide, sur le nickel de Raney, en suspension dans la paraffine.

Nous avons pensé qu'il serait peut-être possible de réaliser la

réduction du chlorure de lauryle, en utilisant ce catalyseur dans le vide et dans un milieu de paraffine pour essayer de masquer le Ni à l'attaque par ClH dégagé.

A 30 g. de paraffine (rectifiée de façon à ne prendre que la portion passant au-dessus de 235° sous 7 mm., pouvant ensuite être séparée facilement de l'aldéhyde par distillation), nous avons ajouté 10 cm³ d'une suspension de Ni de Raney à environ 50 0/0 dans alcool/éther, et nous avons chauffé vers 150° de façon à chasser entièrement ces produits volatils. Ensuite, addition de 50 g. de chlorure de lauryle et passage d'hydrogène sous pression réduite pendant 4 heures.

A la rectification, on recueille un mélange de produits, mais pas trace d'aldéhyde.

En insistant et en prolongeant l'action de l'hydrogène, sous un vide très peu poussé 580 mm. Hg, nous n'avons pas eu plus de succès : *en aucun cas il ne s'est formé de l'aldéhyde avec le Ni de Raney*, et nous ne signalons cet essai que pour mémoire.

II. — RÉDUCTION DU CHLORURE DE MYRISTYLE.

P = 60-65 mm. T = 220-230°. Sur platine.

On condense, au début, liquide incolore et à la température ambiante (17°), on ne tarde pas à voir apparaître des feuilletés blancs dans la masse qui se solidifie assez rapidement.

40 g. de chlorure donnent ainsi 33 g. Forte odeur d'aldéhyde et celle de chlorure à peine perceptible. F. vers 25° (aldéhyde pure F. $23^{\circ},5$). Recolore solution de fuchsine.

A la rectification, on obtient vers 128° sous 24 mm. un liquide bouillant à $230-234^{\circ}$ à la pression atmosphérique. Hydrocarbure (ne réagit pas sur le sodium), $d_{15} = 0,760$: il s'agit de *tridécano* $C_{13}H_{28}$, ayant pris ici naissance selon le même processus que précédemment l'undécano avec le chlorure de lauryle.

Une notable partie étant séparée sous forme d'hydrocarbure, cela semblerait indiquer que la décomposition de l'aldéhyde pendant la rectification s'est accentuée, favorisée probablement par la présence de chlorure.

On recueille un peu d'aldéhyde vers 160° sous 20 mm., et il reste dans le ballon un faible résidu que nous n'avons pas autrement étudié et qui pourrait être l'acide myristique ou un trimère de l'aldéhyde $C_{42}H_{84}O_3$ dont l'existence a été déjà signalée par d'autres auteurs.

III. — RÉDUCTION DU CHLORURE DE CAPRYLE.

P = 80-90 mm. T = 200°. Sur platine.

En menant la réduction très lentement, on recueille de l'aldéhyde contenant encore un peu de chlorure; après neutralisation par le bicarbonate de sodium et rectification, on sépare l'aldéhyde à $207-210^{\circ}$ sous 760 mm. Il ne s'est pas formé ici d'hydrocarbures infé-

rieurs, sans doute en raison de la plus faible condensation en carbone que le myristique ou le laurique, mais on a, par contre, des produits de polymérisation qui se séparent sans palier net de 210° à 330°.

IV. — RÉDUCTION DU CHLORURE DE CAPRYLYLE.

P = 80-90 mm. T = 195°. Sur platine.

On opère comme précédemment et la portion de chlorure ayant échappé à la réduction est détruite par l'eau bicarbonatée; on sèche sur sulfate de sodium anhydre et à la rectification on recueille de l'aldéhyde vers 72° sous 20 mm., mais également 50 0/0 environ de produits à points d'ébullition plus élevés, résultant de réactions secondaires et polymérisations.

Conclusion. — L'hydrogénation sous pression réduite, et sur le platine, des chlorures des acides gras retirés de l'huile de coprah, nous a permis de préparer les aldéhydes gras correspondants.

Néanmoins, par suite des réactions secondaires que nous avons mises en évidence et qui se produisent, soit dans le four à catalyse, soit lors de la purification de ces aldéhydes, le rendement, dans les conditions où nous avons opéré, n'a généralement pas dépassé 30 0/0 et même a été nettement inférieur dans certains cas. Mais, à la pression ordinaire et dans les mêmes conditions de température, la formation d'aldéhyde est nulle et on voit l'avantage de l'hydrogénation sous vide qui permet de soustraire rapidement l'aldéhyde formé à une réduction plus poussée ou à une décomposition au contact du catalyseur.

Par contre, le nickel de Raney ne nous a donné qu'un résultat négatif et n'a pas permis de former même des traces d'aldéhyde, bien que nous ayons également opéré sous pression réduite dans le but d'éliminer l'acide chlorhydrique au fur et à mesure de sa formation, et au sein d'un liquide inerte, tel la paraffine en fusion, pour essayer de masquer, plus ou moins, le Ni à l'action de l'hydracide.

Etant donné la nécessité d'utiliser le platine comme catalyseur et les rendements peu élevés, cette méthode ne nous paraît pas, dans les conditions actuelles, pouvoir entrer facilement dans la pratique industrielle, bien que les procédés classiques aujourd'hui employés (distillation d'un mélange des sels de Ca et Ba des acides gras en présence d'acide formique, déshydrogénation des alcools correspondants, dégradation des α -hydroxyacides), ne soient pas sans présenter d'appréciables inconvénients.

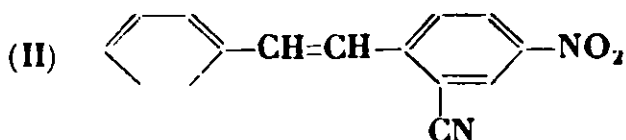
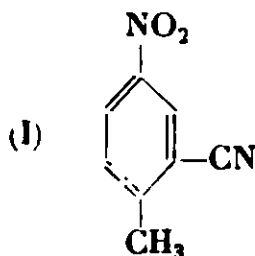
N° 131. — Sur la condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec les aldéhydes aromatiques ;
par Constantin CANDEA et Eugen MACOVSKI.

(23.3.1939.)

La condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec les aldéhydes aromatiques se produit de manière différente selon le catalyseur employé : en présence de la pipéridine on obtient les cyan-2 nitro-4 stilbènes substitués, tandis que sous l'action du méthylate de sodium il se forme respectivement les amino-2 nitro-4 stilbènes.

La formation des amino-2 nitro-4 stilbènes présente un certain intérêt, parce que dans les conditions de la synthèse le groupement cyanique n'est attaqué par le méthylate de sodium ni dans le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, ni dans les cyan-2 nitro-1 stilbènes.

F. Ullmann et M. Gschwiad (1) ont montré que le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) peut être facilement condensé avec le benzaldéhyde si ces deux substances sont chauffées à 120-140° en présence d'une petite quantité de pipéridine qui agit comme catalyseur. Il en résulte le cyan-2 nitro-4 stilbène $C_{15}H_{10}O_2N_2$ (II), substance jaune, cristalline, F. 142°. P. Pfeiffer (2) a synthétisé ensuite plusieurs cyan-2



nitro-4 stilbènes substitués en condensant de manière analogue le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec une série d'aldéhydes aromatiques. Nous mêmes nous sommes aperçus de la facilité avec laquelle le nitrile (I) réagit avec les aldéhydes aromatiques, en chauffant ce nitrodérivé (I) avec le *m*-méthoxybenzaldéhyde et la pipéridine à 150-160° : on obtient ainsi le cyan-2 nitro-4 méthoxy-3, stilbène (3) avec un rendement presque théorique.

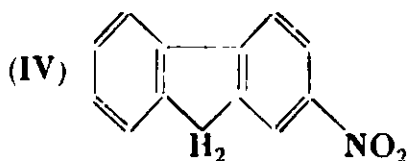
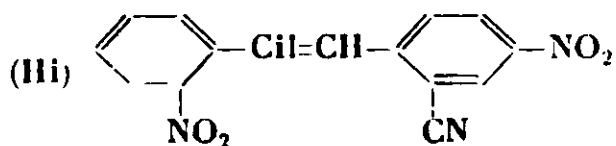
En désirant obtenir pour certains buts synthétiques le cyan-2 dinitro-2'.4 stilbène (III), substance encore inconnue, nous avons appliqué le même procédé de condensation au méthyl-2 nitro-5 benzonitrile mélangé avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde. Les essais effectués ont montré, qu'on ne peut pas préparer le produit désiré par cette voie. La réaction est très violente; une grande partie des substances composantes est altérée à cause de l'élévation trop forte de la température; de la masse presque noire, qui résulte de la

(1) F. ULLMANN et M. GSCHWIND, *Ber.*, 1908, 41, 2296.

(2) P. PFEIFFER, *Ber.*, 1915, 48, 1796, 1808; 1916, 49, 2433; 1918, 51, 561; *J. prakt. Chem.*, 1925, 109, 191.

(3) C. CANDEA et E. MACOVSKI, ce *Bulletin*, 1938, 5, 1850.

réaction, on ne peut pas isoler de quantités appréciables du stilbène. Si l'*o*-nitrobenzaldéhyde seul est chauffé avec la pipéridine à 110-120°, il se produit aussi une réaction très violente. Ceci signifie, que la pipéridine réagit avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde et par conséquent la condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde dans les conditions de synthèse mentionnées plus haut prend une allure particulière, sur laquelle nous reviendrons dans un autre mémoire. On doit donc chercher une autre méthode de condensation pour aboutir au cyan-2 dinitro-2'.4 stilbène (III).



Nous savons que le nitro-2 fluorène (IV) donne facilement des produits de condensation avec les aldéhydes aromatiques si on emploie comme catalyseur soit l'éthylate de sodium (4), soit la pipéridine (5) et que les dérivés fulvéniques obtenus par ces deux voies sont identiques. C'est pourquoi nous avons essayé d'obtenir le cyan-2 dinitro-2'.4 stilbène (III) en condensant le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) avec l'*o*-nitrobenzaldéhyde en milieu alcoolique et en présence d'alcoolate de sodium. Au lieu d'employer l'alcool éthylique absolu, nous avons utilisé l'alcool méthylique, qui n'est pas hygroscopique et qui peut être facilement obtenu à l'état anhydre. La synthèse, qui s'effectue à la température du laboratoire, est la suivante : on dissout des quantités équimoléculaires du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile et de l'*o*-nitrobenzaldéhyde dans l'alcool méthylique froid et on ajoute à la solution ainsi obtenue du méthylate de sodium dissous dans l'alcool méthylique. Le mélange devient jaune, puis rougeâtre et après quelque temps apparaît la formation d'une substance jaune, cristalline. L'analyse élémentaire montre qu'à la substance ainsi obtenue (F. 228°) correspond la formule brute : $C_{15}H_{11}O_5N_3$. Cette substance n'est donc pas identique avec le cyan-2 dinitro-2'.4 stilbène (III), qui a la formule : $C_{15}H_9O_4N_3$.

La même chose peut être constatée si on effectue de manière analogue la condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) avec le benzaldéhyde. Au lieu d'obtenir le cyan-2 nitro-4 stilbène d'Ullmann et Gschwind (II) [$C_{15}H_{10}O_2N_2$, F. 142°] on obtient une autre substance avec la formule brute : $C_{15}H_{12}O_3N_2$ F. 263°.

Il en résulte que la condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) avec les aldéhydes aromatiques se produit d'une manière différente selon le catalyseur employé : la pipéridine donne des cyan-2 nitro-4 stilbènes substitués, tandis que le méthylate de sodium (au moins dans les cas mentionnés) détermine la formation des substances plus riches en hydrogène et en oxygène.

(4) J. LOEVRNISCH et A. LOESER, *J. prakt. Chem.*, 1927, 116, 325.

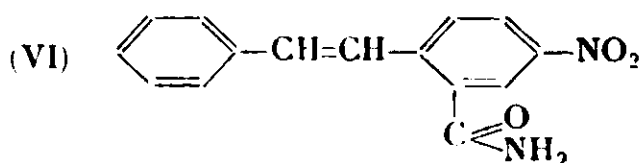
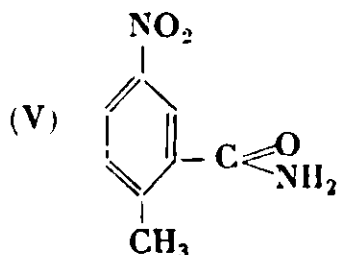
(5) C. CANDEA et E. MACOVSKI, ce *Bulletin*, 1935, 2, 1703 et 1936, 3, 1761.

Pour établir la constitution de ces nouvelles substances obtenues par la condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec le benzaldéhyde et l'o-nitrobenzaldéhyde en présence du méthylate de sodium nous avons utilisé le procédé suivant :

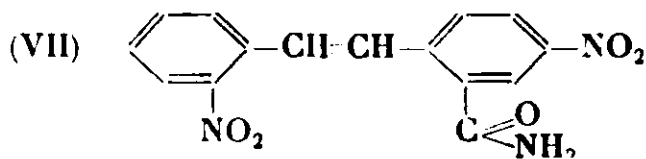
On sait que les nitriles aromatiques agités avec de l'eau oxygénée (30/0) en milieu alcalin, donnent des amides correspondantes. Même les nitriles résistants à la saponification, comme sont par exemple l' α -naphtonitrile et l'o-toluinitrile, peuvent être transformés en amides par cette voie, à condition d'employer de l'eau oxygénée un peu plus concentrée (par exemple : 60/0) (6). En soumettant le cyan-2 nitro-4 stilbène (II), obtenu d'après les indications de Ullmann et Gschwind, à l'action de l'eau oxygénée en milieu alcoolique-alcalin, nous avons constaté, que ce stilbène (F. 142°) subit une transformation rapide en donnant une substance jaune, F. 263°. Cette substance a la forme brute : $C_{15}H_{12}O_3N_2$ et est identique avec le produit que nous avons obtenu en condensant le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec le benzaldéhyde en présence du méthylate de sodium.

D'autre part nous avons traité le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) avec de l'eau oxygénée en milieu alcoolique alcalin. En quelques minutes on obtient presque quantitativement la méthyl-2 nitro-5 benzamide (V), une substance blanche, F. 175°, identique à celle décrite par W. Landsberger (7) (saponification du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile à l'aide d'acide sulfurique concentré, F. 173°) et puis par van Scherpenzeel (8) (action de l'acide nitrique sur le méthyl-2 benzamide ; traitement du chlorure d'acide méthyl-2 nitro-5 benzoïque par l'ammoniaque aqueux, F. 173-174°).

Ces faits montrent que la substance : $C_{15}H_{12}O_3N_2$ (F. 263°) est l'amido-2 nitro-4 stilbène (VI).



Par analogie nous pouvons affirmer, que le produit : $C_{15}H_{11}O_5N_3$ (F. 228°), obtenu par condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec l'o-nitrobenzaldéhyde en présence du méthylate de sodium, est l'amido-2 dinitro-2'.4 stilbène (VII).



(6) Voir par exemple : J. HOUBEN, *Die Methoden der org. Chemie*, 4, 21, ed. Leipzig, 1924.

(7) W. LANDSBERGER, *Ber.*, 1898, 31, 2880.

(8) VAN SCHERPENZEEL, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1901, 20, 171, 174.

La formation des amidostilbènes que nous avons constatée semble présenter un certain intérêt. En effet, le groupement cyanique contenu dans le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile (I) et dans le cyan-2 nitro-4 stilbène (II) n'est pas attaqué par le méthylate de sodium dans les conditions de la synthèse. Même à une température plus élevée (à la température d'ébullition de l'alcool méthylique) le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile ainsi que le cyan-2 nitro-4 stilbène restent inattaqués par le méthylate de sodium. Il en résulte donc, que la formation du groupement amidique dans les stilbènes (VI) et (VII) se produit seulement à l'instant où le méthyl-2 nitro-5 benzonitrile réagit avec les aldéhydes aromatiques sous l'action du méthylate de sodium. La saponification des groupements cyaniques est par suite intimement liée au processus même de la condensation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Méthyl-2 nitro-5 benzonitrile. C₈H₆O₂N₂ (I).

La synthèse du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile a été décrite dans une note antérieure (9). Cette substance (F. 108°) n'est pas attaquée par le méthylate de sodium. En effet :

On dissout 0,8 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile dans 50 cm³ alcool méthylique et on ajoute quelques gouttes d'eau et puis 10 cm³ d'alcool méthylique où on a dissous préalablement 0,1 g. sodium. Ce mélange est laissé en repos pendant 24 heures. Puis on verse la solution restée limpide dans 400 cm³ d'eau froide et on filtre la substance solide qui se dépose. On obtient ainsi environ 0,75 g. d'un produit cristallin, blanc ; recristallisé dans l'alcool aqueux il fond à 108°.

C ₈ H ₆ O ₂ N ₂	Calculé	C 59,22	H 3,73	N 17,30	Trouvé	C 59,44	H 3,57	N 17,18
---	---------	---------	--------	---------	--------	---------	--------	---------

Amino-2 dinitro-2', 4 stilbène. C₁₅H₁₁O₅N₃ (VII).

On dissout sans chauffer 1,6 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile et 1,5 g. *o*-nitrobenzaldéhyde dans 100 cm³ d'alcool méthylique. Puis on dissout 0,2 g. de sodium dans 20 cm³ alcool méthylique et on l'ajoute à la solution précédente. Après agitation on laisse le mélange en repos pendant quelques jours (de préférence dans l'obscurité). Le mélange prend progressivement une coloration jaune, puis rougeâtre de plus en plus foncée et après quelques heures commence la formation des cristaux jaunes (aiguilles), dont la quantité augmente. Le produit brut filtré et lavé avec un peu d'alcool méthylique fond vers 220°. Une recristallisation dans l'alcool amylique suffit pour amener le point de fusion à 228°.

C ₁₅ H ₁₁ O ₅ N ₃	Calculé	C 57,49	H 3,51	N 13,42
	Trouvé	57,61 : 57,49	3,52 : 3,43	13,47

(9) Ce *Bulletin*, 1938, 5, 1354.

Cyan-2 nitro-4 stilbène. C₁₅H₁₀O₂N₂ (II).

Pour obtenir cette substance nous avons procédé d'après les indications de F. Ullmann et Gschwind (10) :

On mélange dans un tube à essai 1,62 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, 1,0 cm³ benzaldéhyde et 6 gouttes pipéridine. Ce mélange est porté à 130-140° (bain de glycérine) pendant 30 minutes en agitant de temps en temps. Il se produit une réaction accompagnée d'ébullition et d'un dégagement de vapeur d'eau. La réaction terminée, on verse la masse liquide encore bien chaude dans une petite capsule. Après le refroidissement le produit de la réaction devient cristallin. Par recristallisation dans 15 cm³ d'acide glacial, on obtient environ 1,5 g. d'une substance jaune, F. 145°. Ce produit peut être recristallisé aussi dans l'alcool méthylique ou éthylique. (D'après Ullmann et Gschwind, F. 142°).

C₁₅H₁₀O₂N₂ Calculé C 71,97 H 4,03 Trouvé C 71,80 H 4,20

Le cyan-2 nitro-4 stilbène ainsi obtenu n'est pas saponifié par le méthylate de sodium, même à chaud. On introduit par exemple 0,5 g. cyan-2 nitro-4 stilbène (F. 145°), 50 cm³ alcool méthylique, 10 cm³ d'alcool méthylique où on a dissous préalablement 0,1 g. sodium, et 0,5 cm³ d'eau distillée, dans un ballon (150 cm³) muni d'un réfrigérant à reflux et on porte ce mélange à l'ébullition pendant quelques heures. Après le refroidissement on filtre la substance jaune qui se dépose. On obtient ainsi 0,35-0,40 g. d'un produit cristallin, F. 145°.

C₁₅H₁₀O₂N₂ Calculé C 71,97 H 4,03 Trouvé C 71,93 H 4,13

Amino-2 nitro-4 stilbène. C₁₅H₁₂O₃N₂ (VI).

a) *Condensation du méthyl-2 nitro-5 benzonitrile avec le benzaldéhyde (catalyseur : méthylate de sodium).*

On dissout 1,6 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile dans 100 cm³ alcool méthylique. A cette solution on ajoute 1,0 cm³ benzaldéhyde et puis 20 cm³ alcool méthylique où l'on a dissous préalablement 0,2 g. sodium. Le mélange bien agité est laissé en repos dans un ballon bien bouché. Après quelque temps la solution devient jaune et puis commence la formation de cristaux jaunes aciculaires. En quelques jours la réaction est finie. Pour recristalliser la substance formée on peut utiliser soit l'acide acétique glacial, soit l'alcool amylique. Le produit pur fond à 263° avec une décomposition partielle.

C₁₅H₁₂O₃N₂ Calculé C 67,14 H 4,31 N 10,45 Trouvé C 67,02 H 4,63 N 10,42

(10) Voir par exemple : *Beilsteins Handbuch*, 1926, 9, 698 ou *Chem. Zentralblatt*, 1908, II, 598.

b) *Saponification du cyan-2 nitro-4 stilbène* (F. 145°) (II).

On introduit dans un ballon (150 cm³) muni d'un réfrigérant ascendant : 0,5 g. cyan-2 nitro-4 stilbène, 75 cm³ alcool méthylique et 5 cm³ d'eau oxygénée (100 vol. = 30 0/0 en poids). On porte ce mélange à l'ébullition jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide et à la solution bouillante ainsi obtenue on ajoute goutte à goutte, 1,0 cm³ HOK aqueux 50 0/0. Sous l'action de l'alcali la solution, qui était jaune pâle, prend une teinte rougeâtre et après quelque temps commence la formation de cristaux jaunes, aciculaires, dont la quantité augmente au fur et à mesure que l'ébullition continue. Vingt à trente minutes suffisent pour transformer presque toute la substance initiale en amide correspondante. On filtre après le refroidissement et on lave la substance obtenue (environ 0,4 g.) avec un peu d'alcool méthylique. Le produit brut fond vers 260°. Une seule recristallisation dans l'alcool amylique amène le point de fusion à 263°. L'épreuve du mélange avec la substance obtenue par la méthode précédente ne montre aucune dépression du point de fusion du mélange, F. 263° (avec décomposition partielle).

$C_{11}H_{11}O_2N_2$ Calculé C 67,14 H 4,51 Trouvé C 67,00 H 4,52

Méthyl-2 nitro-5 benzamide. $C_8H_8O_2N_2$ (V).

On porte à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux : 1.0 g. méthyl-2 nitro-5 benzonitrile, 10 cm³ alcool méthylique, 8 cm³ d'eau distillée et 2 cm³ d'eau oxygénée (100 vol. = 30 0/0 en poids). Puis on ajoute goutte à goutte 0,5 cm³ HOK aqueux 50 0/0. La solution, qui était incolore, devient brune. On maintient la solution à l'ébullition encore quelques minutes. Après le refroidissement il se dépose une substance cristalline. Recristallisée dans l'eau bouillante ou mieux dans l'alcool aqueux très dilué, on obtient une substance incolore F. 175°.

$C_8H_8O_2N_2$ Calculé N 17,06 Trouvé N 17,22

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Polytechnique
de Timisoara, Roumanie.)

N° 132. — Influence comparée des bromures de glucinium, magnésium, calcium, zinc, strontium, cadmium, baryum, mercure dans la bromuration du benzène; par Roger PAJEAU.

(25.3 1939.)

Les bromures de métaux appartenant à la colonne II du tableau de Mendeleeff peuvent être classés, d'après leurs propriétés catalytiques dans l'action du brome sur le benzène, de la façon suivante :

1° Bromures des métaux du groupe du glucinium qui ont une activité catalytique croissante du magnésium au zinc, au cadmium et au glucinium, celui-ci se différenciant nettement des précédents ;

2° Bromures des métaux alcalino-terreux dont l'influence, à peu près nulle, est comparable à celle du bromure de magnésium ;

3° Bromure mercurique qui a une action intermédiaire entre celle des bromures de magnésium et de zinc.

Nous nous proposons d'indiquer dans la présente note les résultats obtenus en étudiant comparativement l'action catalytique dans la bromuration du benzène, des bromures de métaux appartenant à la colonne II du tableau de Mendeleeff : glucinium, magnésium, calcium, zinc, strontium, cadmium, baryum, mercure.

Quelques-uns de ces métaux et certaines de leurs combinaisons ont déjà été étudiés au point de vue de leur influence dans l'action du chlore ou du brome sur le benzène. Schiaparelli (1) a obtenu du monobromobenzène en utilisant le zinc et le chlorure de zinc. D'après C. Willgerodt (2), le zinc, le magnésium, le baryum, le mercure, l'oxyde de calcium, les carbonates de glucinium et de strontium ne favorisent pas la substitution du chlore dans le benzène. Critiquant ces conclusions, P. Lazarew (3) a signalé, dans la bromuration du benzène, l'influence des chlorures de zinc et de baryum, des chlorures et bromures de cadmium et de mercure ; selon cet auteur, les sels de mercure sont les plus actifs.

Les combinaisons de ces métaux mises à l'essai étant différentes et les bromures de plusieurs d'entre eux ayant été laissés de côté, nous avons repris la question en utilisant les bromures de ces huit métaux, espérant ainsi opérer dans des conditions plus comparables. Nous avons déjà signalé l'action catalytique du bromure de glucinium (4) (5).

Mode opératoire. — Un ballon d'un litre surmonté d'un entonnoir à brome et relié à un réfrigérant ascendant énergique (le tout était exempt d'humidité) contenait 86 g. de benzène desséché sur du chlorure de calcium fondu et du bromure métallique préalablement pulvérisé (sous le benzène, dans le cas de substances hygroscopiques). Ce ballon était placé sur un bain-marie maintenu à l'ébullition pendant toute la durée de l'opération. Dans le benzène bouillant étaient introduits 160 g. de brome sec dont l'écoulement, aussi régulier que possible, durait 20 minutes. La quantité d'acide bromhydrique dégagée et recueillie par dissolution dans l'eau renseignait sur la marche de la réaction. A cet effet, le réfrigérant se terminait par un tube coudé verticalement dont l'extrémité débouchait à un centimètre environ au-dessus de l'eau contenue dans un ballon placé sur un des plateaux d'une balance. Par intervalles, était notée l'augmentation de masse. La réaction s'effectuait à la lumière diffuse.

Préparation des bromures métalliques. — Le bromure de glucinium était préparé par action, sur le glucinium à chaud, de l'acide bromhydrique obtenu en faisant arriver dans le tube renfermant le métal, des vapeurs de brome entraînées par un courant d'hydrogène. Nous donnons quelques détails sur ce mode de préparation qui n'a pas été indiqué, à notre connaissance. L'hydrogène résultant de l'action de l'acide sulfurique étendu sur du zinc était purifié

Par son passage à travers une série de flacons renfermant de l'eau, du manganate de potassium en milieu alcalin, un mélange sulfochromique et enfin de l'acide sulfurique. Il passait ensuite dans un tube à tournure de cuivre chauffée, se desséchait finalement à travers de la ponce phosphorique, puis barbotait dans un flacon laveur contenant du brome. Le mélange gazeux arrivait alors dans un tube sec mesurant 60 cm. de long et 2 cm. de diamètre intérieur renfermant dans sa première moitié chauffée, le glucinium en menus morceaux placés dans une nacelle. L'attaque du métal commençant vers 385°, la température était maintenue aux environs de 450°. Dans ces conditions, le bromure de glucinium se sublime dans la partie froide du tube ; une très faible quantité est entraînée par l'acide bromhydrique et l'hydrogène en excès. Si le bromure formé vient à obstruer le tube, il suffit de déplacer celui-ci de quelques centimètres vers la partie chauffée pour volatiliser ce bouchon de bromure. Le glucinium employé titrait 98 0/0 ; aussi reste-t-il toujours dans la nacelle, en fin d'opération, un résidu fixe.

En employant 0,8 g. de ce métal, on recueille en moyenne au bout d'une heure 10,5 g. de bromure. Le rendement pratique en bromure extrait du tube est d'environ 70 0/0 ; il peut atteindre quelquefois 80 0/0.

Le bromure mercurique et les bromures de magnésium, zine, cadmium ont été préparés en faisant agir les vapeurs de brome sur le métal à chaud, suivant les méthodes classiques : le brome s'écoulait goutte à goutte dans un tube de verre peu fusible renfermant le métal placé dans une nacelle et chauffé à température convenable.

Les bromures des métaux alcalino-terreux ont été obtenus par déshydratation des sels préalablement purifiés par cristallisations.

Analyse « spectrochimique ». — Afin de nous rendre compte de la pureté des halogénures utilisés, nous avons recherché par l'analyse « spectrochimique » les traces des métaux étrangers qu'ils renfermaient. Dans ce but, ils étaient transformés en sulfates. Un arc électrique jaillissant entre deux électrodes de cuivre électrolytique dont l'une supportait le sel étudié donnait un spectre enregistré sur plaques panchromatiques Guilleminot au moyen d'un spectrographe Huet petit modèle ouvert à $\frac{f}{8}$.

L'examen des raies de longueurs d'onde comprises entre 3800 et 6200 Å a révélé des traces des métaux suivants :

Gl.....	Mn, Fe	Ca.....	Sr
Mg.....	Mn, Fe, Ca	Sr.....	Ca, Ba
Zn.....	Fe, Al, Cd	Ba.....	Sr, Ca
Cd.....	Zn	Hg.....	Fe

Résultats. — Le tableau ci-joint résume les résultats obtenus en faisant varier la nature du bromure, employé sensiblement dans la même proportion moléculaire, sauf pour le bromure de glucinium qui, plus actif, a été utilisé en quantité moindre. En outre,

nous avons indiqué les masses de monobromobenzène bouillant de 154°,5 à 155°,5 qui, suivant les traitements ordinaires, ont été pratiquement obtenues après chaque opération.

Les quantités d'acide bromhydrique et de monobromobenzène recueillies montrent que les halogénures étudiés possèdent des propriétés catalytiques très différentes. Alors que 4 g. de bromure de glucinium provoquent le dégagement presque théorique d'acide bromhydrique en 25 minutes, des masses supérieures des autres bromures ne permettent pas d'obtenir une réaction totale même au bout de 75 minutes. Avec le bromure de glucinium la vitesse de la réaction semble limitée par celle de l'écoulement du brome.

Il eut peut-être été préférable d'étudier l'action des catalyseurs en ajoutant instantanément tout le brome, mais, cette addition brutale aurait abaissé la température du benzène et, d'autre part, aurait provoqué, avec les catalyseurs actifs (notamment le bromure de glucinium) une réaction trop violente; aussi l'écoulement du brome durerait-il vingt minutes dans tous les cas.

Les bromures de magnésium, calcium, strontium, baryum ont une influence presque nulle. Le bromure mercurique favorise légèrement la substitution du brome, tandis que les bromures de zinc et surtout, de cadmium, utilisés en quantités plus faibles, permettent d'obtenir dans le même temps une masse plus grande de monobromobenzène.

Dans le cas le plus favorable, celui du bromure de glucinium, le rendement pratique en monobromobenzène par rapport au brome est de 49 0/0; c'est un rendement voisin de celui qui est obtenu avec le fer, le chlorure de zinc, le chlorure d'aluminium. Malgré la qualité du réfrigérant, du brome et du benzène entraînés en petite quantité échappent à la réaction et sont retenus partiellement dans le ballon où l'on recueille l'acide bromhydrique; aussi l'augmentation de masse de ce ballon est-elle, en réalité, légèrement supérieure à la masse d'acide bromhydrique dégagée. D'autre part, il se forme, outre le monobromobenzène, un peu de paradibromobenzène.

Temps en minutes	Sans catalyseur	Br ₂ Gl 4 g. = 0,124 mol.	Br ₂ Mg 25 g. = 0,138 mol.	Br ₂ Ca 20 g. = 0,100 mol.	Br ₂ Zn 20 g. = 0,089 mol.	Br ₂ Sr 24 g. = 0,101 mol.	Br ₂ Cd 20 g. = 0,073 mol.	Br ₂ Ba 30 g. = 0,101 mol.	Br ₂ Hg 36 g. = 0,100 mol.	
2		3	0	0	0	0	0	0	0	} BrH en g.
5		15	0	0	0	0	5	0	0	
10		33	0	0	3	0	15	0	1	
15	1	53	0	1	5	0	27	1	2	
20	2	73	1	2	8	1	41	2	5	
22	—	79	—	—	—	—	—	—	—	
25	—	80	—	—	—	—	—	—	—	
30	3		3	4	15	2	61	3	10	
40	4		5	6	23	3	69	4	15	
50	5		7	8	30	5	72	6	20	
60	7		10	11	37	8	74	8	26	} C ₆ H ₅ Br en g. C ₆ H ₄ Br ₂ en g.
75	9		13	14	44	11	76	11	32	
	8	76	9	11	41	9	68	9	31	
	0,3	48	1	2	8	1	36	1	7	

En utilisant 39 g. de benzène au lieu de 86, toutes choses égales par ailleurs, nous avons constaté que les bromures étudiés favorisent la formation de paradibromobenzène et se classent de la même façon que précédemment. Les masses obtenues pratiquement figurent à la dernière ligne du tableau.

Conclusions. — En admettant que les traces de métaux étrangers révélées par l'analyse « spectrochimique » ne jouent pas un rôle prépondérant (quelques milligrammes de fer suffisent pour produire le même effet catalytique que 4 g. de bromure de glucinium), les halogénures utilisés se classent de la façon suivante :

D'une part, les bromures des métaux du groupe du glucinium qui ont une activité catalytique fonction croissante de leur masse atomique, sauf dans le cas du glucinium qui occupe la tête de la colonne II et qui se distingue ici encore des trois autres éléments.

D'autre part, les bromures des métaux alcalino-terreux dont l'influence est à peu près nulle et comparable à celle du bromure de magnésium.

Quant au bromure mercurique, son action est nette, mais intermédiaire entre celles des bromures de magnésium et de zinc.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) SCHIAPARELLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1881, 11, 70.
- (2) C. WILLGERODT, *J. prakt. Chim.*, 1886, 34, 264.
- (3) P. LAZAREW, *J. Soc. physico-chim. russe*, 1890, 22, 386.
- (4) M.-F. TABOURY et R. PAJEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 202, 328.
- (5) R. PAJEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1936, 202, 1795 ; 1937, 204, 1202 et 1347.

(Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté
des Sciences de Poitiers.)

N° 133. — Action des sulfures sur des solutions très diluées de permanganate ; par E. MONTIGNIE.

(27.3.1939.)

Les sulfures réagissent plus ou moins rapidement sur les solutions diluées de permanganate de potassium à la température ordinaire.

Ne donnent aucune réaction, les sulfures de :

Fer.....	} Préparés par voie sèche.
Zinc.....	
Antimoine.....	
Mercurique (cinabre)....	
Manganèse, rose.....	} Préparés par voie humide.
Stannéux.....	
Argent.....	
Tungstène.....	
Molybdène.....	

D'autres donnent une réaction lente avec décoloration progressive du permanganate : en particulier les sulfures d'arsenic obtenu par voie humide et stannique obtenu par voie sèche.

D'autres donnent une décoloration rapide, surtout par agitation, ce sont des sulfures précipités tels que les sulfures de plomb, de bismuth, de cadmium, de cobalt, de cuivre, de zinc, d'uranyle, mercurique noir.

L'action des sulfures sur les solutions diluées de permanganate dépend des 3 facteurs suivants :

1° De la nature physique et chimique du sulfure :

2° De la température ;

3° Du P_H du milieu.

1. Pour un même sulfure préparé par des méthodes diverses, la vitesse de réaction est très différente. Exemple le sulfure mercurique précipité noir, séché à basse température réagit assez facilement, tandis que le sulfure rouge ou cinabre est sans action ; de même le sulfure de zinc obtenu par voie sèche n'a aucune action tandis que le sulfure précipité réagit presque instantanément.

2. Influence de la température. A chaud, la vitesse de réaction augmente, mais tous les sulfures ne réagissent pas pour cela sur le permanganate. Exemple les sulfures stannique, d'antimoine.

3. Influence du P_H de la solution. L'addition de traces d'acide à la solution de permanganate accroît la vitesse de réaction. En ajoutant un peu d'acide sulfurique à la solution de permanganate tenant en suspension du sulfure mercurique précipité on obtient rapidement la décoloration.

Etude de la réaction des sulfures sur la solution de permanganate.

En employant 25 cm³ de solution de permanganate de potassium au millième et des masses croissantes de sulfure que l'on soumet à l'agitation pendant des temps déterminés on constate que la vitesse de réaction pour les premières unités de temps est notablement supérieure à celle qui s'établit par la suite.

Nous avons constaté que la réaction a lieu dans les cinq premières minutes à partir du contact du sulfure avec la solution de permanganate. A partir de quinze minutes, sur toutes les courbes, nous observons un changement de direction qui marque une nouvelle vitesse de réaction très inférieure à la précédente.

L'agitation favorise la réaction.

Nous constatons qu'il se forme l'oxyde du métal, du sulfate de potassium et de l'hydrate de bioxyde de Mn. Ce dernier, si on n'agit pas, vient se fixer sur le dépôt de sulfure et d'oxyde et empêche toute action ultérieure de permanganate.

Naturellement, si on change le P_H de la solution par addition d'acide, l'oxyde formé se dissout et la décoloration devient plus rapide.

Pour comparer les vitesses de réaction nous nous sommes adressés à trois types bien différents de sulfures ; sulfures de plomb, de bismuth, stannique.

Occasionnellement, nous avons étudié le sulfure mercurique qui présente beaucoup d'analogie avec le sulfure de plomb.

PbS, Bi₂S₃, HgS ont été préparés par voie humide et séchés à

100°. SnS_2 a été préparé par voie sèche par fusion directe de l'étain avec le soufre purs. C'est « l'or mussif ».

Nous obtenons les résultats suivants :

1. *Action de SPb précipité sur MnO_4K au millième (courbe 1).*

Concentrations en MnO_4K par litre, après :

Masses de SPb	Initiale	5 min.	15 min.	30 min.	45 min.	1 heure	1 h. 30
0,10 g.	1	0,950	0,900	0,863	0,855	0,826	0,798
0,20 g.		0,839	0,772	0,753	0,741	0,714	
0,50 g.		0,590	0,380	0,355	0,340	0,310	
1 g.		0,243	0,200	0,160	0,140	0,080	0

2. *Action de SHg précipité sur MnO_4K au millième (courbe 2).*

Concentrations en MnO_4K par litre, après :

Masses de SHg	Initiale	15 min.	30 min.	45 min.	1 heure	1 h. 30
0,10 g.	1	0,860	0,818	0,800	0,795	
0,20 g.		0,700	0,690	0,670	0,650	
0,50 g.		0,525	0,500	0,490	0,460	
1 g.		0,320	0,255	0,200	0,150	0

3. *Action de S_3Bi_2 précipité sur MnO_4K au millième (courbe 3).*

Concentrations en MnO_4K par litre, après :

S_3Bi_2	Initiale	15 min.	30 min.	45 min.	1 heure	1 h. 30
0,10 g.	1	0,395	0,284	0,190	0,086	0

4. *Action de S_2Sn = « or mussif » sur MnO_4K au millième (courbe 4).*

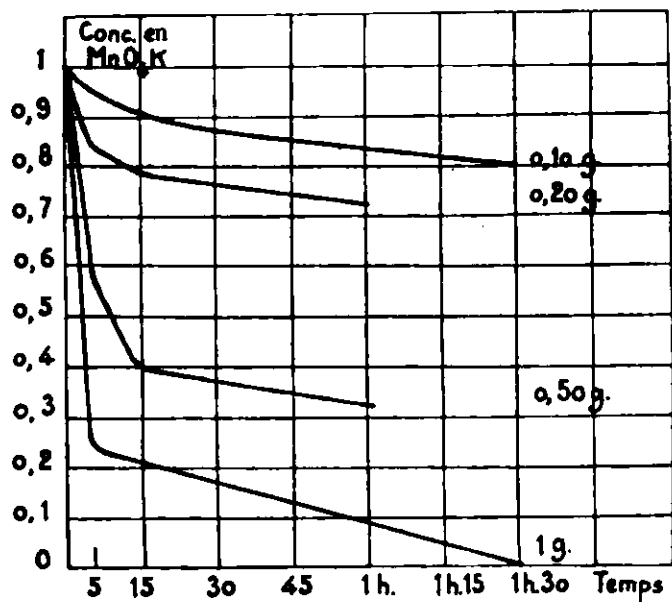
Concentrations en MnO_4K par litre, après :

Masses de S_2Sn	Initiale	15 min.	30 min.	45 min.	1 heure
0,10 g.	1	0,950	0,931	0,930	0,929
0,50 g.		0,887	0,884	0,883	0,883

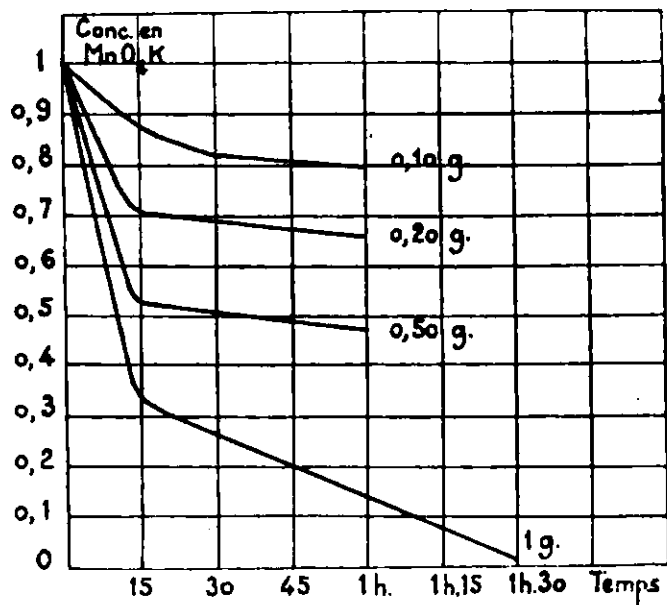
5. *Action de S_2Sn précipité sur MnO_4K au millième (courbe 4 pointillé).*

Concentrations en MnO_4K par litre, après :

Masses de S_2Sn	Initiale	15 min.	30 min.	1 heure	1 h. 30
0,10 g.	1	0,908	0,890	0,880	0,872
0,50 g.		0,622	0,502	0,383	0,300

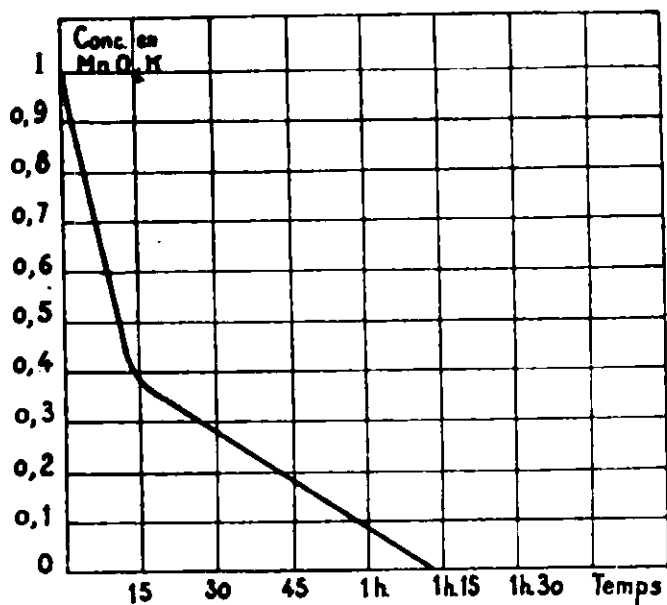


Courbe I.

Action de SPb précipité sur MnO_4K .

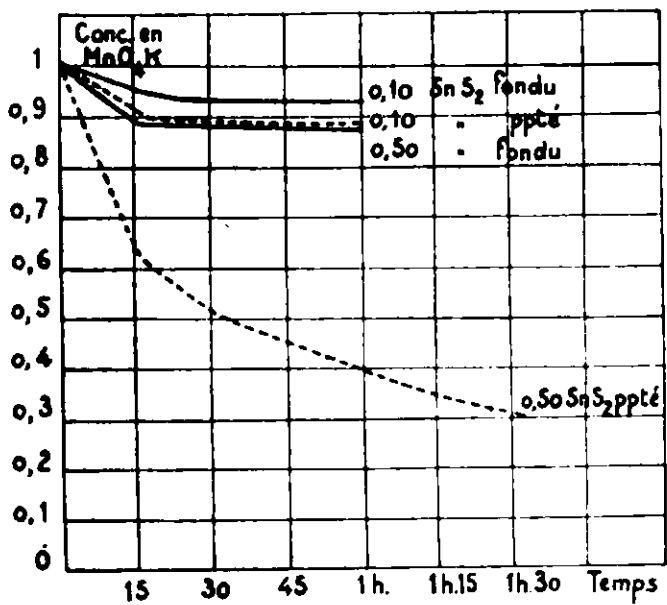
Courbe II.

Action de SHg précipité sur MnO_4K .



Courbe III.

Action de S_8Bi_3 précipité sur MnO_4K .



Courbe IV.

Action de S_8Sn sur MnO_4K .

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 134. — Etude sur la vitesse de cristallisation du saccharose; par J. DUBOURG et R. SAUNIER.

(28.3.1939.)

Cette étude comporte la description d'un appareil permettant, par examen microscopique, au moyen d'un oculaire micrométrique, de suivre le développement, dans une solution sursaturée, d'un cristal au repos, par la mesure de l'accroissement de ses dimensions linéaires.

L'augmentation de l'une quelconque des dimensions d'un cristal, dans une solution déterminée, est proportionnelle au temps; il en résulte que l'accroissement horaire de cette dimension est indépendante de l'état de développement du cristal, et ne dépend que des propriétés de la solution dans laquelle s'effectue la cristallisation. Cet accroissement horaire constitue donc une mesure directe de la vitesse de cristallisation.

Le dispositif utilisé permet l'étude des vitesses de cristallisation du saccharose dans des conditions très variées, analogues, en particulier, à celles auxquelles est soumise la cristallisation industrielle. C'est ainsi qu'ont été déterminées les vitesses de cristallisation de solutions pures de saccharose à diverses températures et concentrations, ainsi que l'influence, sur ces vitesses du p^H ou de certaines impuretés, glucose, caramel, sels minéraux.

L'appareil légèrement modifié permet de mettre en évidence l'influence très favorable de l'agitation.

La cristallisation du saccharose, à partir d'une solution sursaturée, peut s'effectuer suivant deux processus :

1° formation de germes au sein de la solution;

2° grossissement des germes existants;

le second, seul, faisant l'objet de cette étude.

1) Le premier mode de cristallisation a été étudié, en particulier, par Fouquet (1); cet auteur a montré qu'en refroidissant une solution de saccharose au-dessous de sa température de saturation, l'apparition spontanée des germes était un phénomène désordonné si la solution était immobile, mais répondait à une loi assez précise si la solution était maintenue en état d'agitation pendant le refroidissement.

Les germes, qui se forment spontanément dans une solution agitée, apparaissent à une température déterminée sensiblement inférieure à la température de saturation; la courbe donnant la température d'apparition des germes en fonction de la concentration est pratiquement parallèle à la courbe des températures de saturation; elle est appelée par Fouquet « courbe de supersolubilité ».

2) Alors qu'il existe toute une zone de sursaturations dans laquelle le premier mode de cristallisation ne se manifeste pas, la cristallisation par grossissement de germes existants apparaît, au contraire, dans toute solution sursaturée, même pour des sursaturations très faibles.

(1) Fouquet, *C. R.*, 1910, 150, 280.

Lorsqu'un germe cristallin se trouve au sein d'une solution sursaturée, il y a nécessairement déplacement des molécules de la solution vers la surface cristalline existante, ce qui implique l'existence, au contact des germes, d'une couche de concentration inférieure à celle de la solution; il se produit un gradient de concentration autour du germe, qui assure la diffusion des molécules, de la solution vers le germe.

Pour grossir des germes cristallins existants, les molécules de saccharose doivent donc, d'une part, venir au contact de la surface cristalline, à la faveur du gradient de concentration dont il vient d'être question, d'autre part, passer de l'état dissous à l'état cristallisé.

La vitesse avec laquelle le sucre se dépose sur les germes est sous la dépendance des vitesses avec lesquelles s'effectuent ces deux phénomènes distincts.

Certains auteurs admettent que la transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées est pratiquement instantanée, de sorte que la couche de solution qui se trouve au contact immédiat du cristal est saturée et que la vitesse de cristallisation n'est autre que la vitesse de diffusion du saccharose à travers la couche limite, aux concentrations décroissantes.

Plus généralement, on admet que la vitesse de transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées intervient, pour une part notable, dans la vitesse de cristallisation: c'est la conclusion que Marc (2) a tirée de ses expériences concernant l'influence de l'agitation sur la vitesse de cristallisation des cristaux de sels minéraux, se développant en solution sursaturée. Lorsque l'agitation augmente, la vitesse de cristallisation augmente, mais finit par atteindre une limite au delà de laquelle l'agitation devient sans effet. Par agitation, la couche limite se trouve réduite ainsi que la résistance qu'elle oppose à la diffusion du sucre sur le cristal; lorsqu'elle est devenue négligeable, il n'y a plus que la vitesse de transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées qui entre en jeu; cette vitesse est précisément la vitesse limite mise en évidence par Marc. Il est d'ailleurs difficile d'admettre que la vitesse de cristallisation ne soit qu'une vitesse de diffusion alors qu'il n'y a pas réciprocité entre le phénomène de cristallisation et le phénomène de dissolution, lequel obéit approximativement aux lois de la diffusion: pour un même écart absolu entre la concentration de la solution et la concentration de saturation, la vitesse de cristallisation est notablement inférieure à la vitesse de dissolution.

Puisque la vitesse de transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées est finie et du même ordre de grandeur que la vitesse de diffusion à travers la couche limite, il n'est pas logique d'admettre que la concentration, au contact immédiat de la solution est nécessairement celle de la saturation. Siline (3) pense que cette

(2) MARC M., *Z. Phys. Chem.*, 1908, 61, 385; 1909, 67, 470; 1910, 68, 104; 1910, 73, 685; 1911, 75, 710; 1911, 76, 58; 1912, 79, 71.

(3) SILINE P. M., *Bull. Ass. Chim. Sucre*, 1935, 52, 265.

concentration est intermédiaire entre celle de la saturation et celle de la solution; plus elle est haute, plus serait élevée la vitesse de transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées, faible la vitesse de diffusion, et inversement; cette concentration limite se fixerait finalement à une valeur d'équilibre pour laquelle la vitesse de diffusion serait égale à la vitesse de transformation des molécules dissoutes en molécules cristallisées.

Les vitesses de cristallisation, mesurées expérimentalement, représentent donc, d'après ce schéma, soit la vitesse de diffusion, soit la vitesse de transformation du saccharose dissous en saccharose cristallisé, ces deux vitesses étant égales; mais il reste une valeur indéterminée, la concentration de la solution au contact immédiat du cristal; il n'est donc pas possible d'étudier séparément chacun des deux phénomènes qui interviennent dans la cristallisation et qui dépendent, l'un et l'autre, de cette concentration inconnue.

Cette incertitude peut être levée toutefois si, adoptant la méthode de Marc, on donne par une agitation suffisante, à la solution qui se trouve au contact immédiat du cristal, la concentration de la solution elle-même.

Un tel procédé est, sans doute, possible avec des solutions de sels minéraux, en général douées d'une faible viscosité; Marc est, en effet, parvenu, avec des produits minéraux à la vitesse limite de cristallisation qui correspond précisément à la suppression de la couche limite.

Avec des solutions sucrées concentrées, dont la viscosité est considérable, une telle condition ne peut être remplie. Au cours de l'agitation, il y a entraînements réciproques du cristal et du sirop et on ne peut compter réaliser, malgré une agitation énergique, une vitesse relative suffisante pour arracher, à coup sûr, du cristal la couche limite qui l'entoure.

Puisqu'on ne peut envisager de réaliser, par agitation, la condition de Marc, il nous a semblé plus rationnel que des mesures de vitesses de cristallisation de solutions sucrées soient effectuées sans agitation. Les conditions expérimentales ainsi réalisées sont exactement reproductibles, alors que le fait d'agiter modifie de façon inconnue la constitution de la couche moyenne et rend incertaines les conditions expérimentales.

Un autre avantage de la cristallisation immobile est de permettre de réaliser des sursaturations importantes, que l'agitation rendrait impossibles par formation spontanée de germes.

* * *

Les principales méthodes (qui ont été appliquées pour la mesure des vitesses de cristallisation) peuvent être classées en deux catégories :

a) Les méthodes indirectes mesurent la quantité de saccharose ou de sel minéral qui disparaît de la solution, dont on détermine périodiquement la concentration. Cette dernière est mesurée soit par la détermination des matières sèches, soit par la densité, soit

par l'indice de réfraction, soit enfin, lorsqu'il s'agit de sels minéraux, par la conductibilité électrique.

Avec de telles méthodes, qui mesurent la vitesse de cristallisation par la baisse de concentration de l'eau-mère, les cristaux en cours de grossissement se trouvent dans des conditions sans cesse modifiées de concentration. La sensibilité de la méthode est d'autant meilleure qu'est importante la chute de concentration par unité de temps, toutes choses égales d'ailleurs; cette nécessité de réaliser des chutes de concentration assez sensibles oblige à mettre en jeu un nombre important de germes; il devient alors difficile de vérifier que le grossissement des germes existants ne s'accompagne pas d'une formation spontanée de germes suivant le premier processus décrit plus haut.

b) La méthode directe consiste en une mesure de la quantité de sucre déposée sur un cristal; cette méthode ne présente pas les inconvénients des méthodes indirectes, car le grossissement d'un cristal, s'il est dans une quantité d'eau-mère suffisante, ne fait pas varier sensiblement la concentration de cette eau-mère. D'autre part le grainage spontané est facile à surveiller.

C'est cette méthode qui a été appliquée par Kucharenko (4) de la façon suivante: cet auteur déterminait l'augmentation de poids par unité de temps d'un gros cristal de 5 à 12 g. qu'il plongeait dans une solution sursaturée. Avec cette technique, d'ailleurs précise, mais longue, le champ d'investigation se trouvait limité à des températures et des concentrations faibles ne correspondant pas aux conditions de la pratique: le cristal, avant chaque pesée, doit être soigneusement essuyé, ce qui nécessite l'emploi de solutions peu visqueuses, c'est-à-dire peu sursaturées.

* * *

Ces diverses méthodes ont conduit à un résultat commun: la quantité de sucre cristallisé, dans des conditions déterminées de température et de concentration, par unité de temps, est proportionnelle à la puissance $2/3$ du poids des cristaux en cours de grossissement, ou encore à leur surface. La vitesse de cristallisation peut être alors définie de la façon suivante: c'est le poids de sucre qui se dépose, par unité de temps, sur l'unité de surface cristalline.

Mode opératoire.

La technique que nous avons adoptée permet une mesure directe de la vitesse de cristallisation; elle présente donc les avantages de la méthode de Kucharenko, que nous avons sommairement décrite plus haut, sans être affectée de ses inconvénients.

Elle permet, en particulier, des mesures faciles et rapides aux concentrations et températures utilisées normalement dans l'industrie sucrière.

Cette méthode ne détermine pas toutefois la vitesse de cristalli-

(4) KUCHARENKO J. A., *Sucrierie Belge*, 1923-1924, p. 418.

sation telle que nous venons de la définir, mais la vitesse d'allongement du cristal suivant deux directions privilégiées.

Une telle définition de la vitesse de cristallisation se justifie par le fait que l'accroissement d'une dimension linéaire d'un cristal s'effectue, dans des conditions déterminées de température et de concentration, proportionnellement au temps quelle que soit la grosseur du cristal : ce fait, que nous avons vérifié, fera l'objet d'un développement ultérieur.

Les directions privilégiées selon lesquelles nous avons mesuré les allongements sont, d'une part, l'axe de symétrie binaire du cristal, d'autre part, la direction perpendiculaire à cet axe dans le plan de symétrie; on sait, en effet, que le saccharose cristallise dans le système monoclinique qui comporte un axe de symétrie binaire et un plan de symétrie perpendiculaire à cet axe.

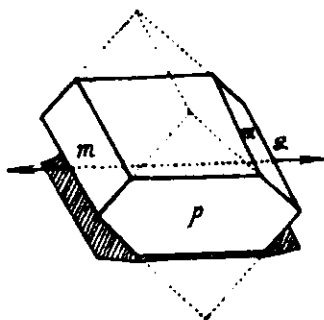


Fig. 1.

Comme l'indique la figure 1, le cristal de saccharose comporte deux troncatures sur les arêtes h se trouvant dans le plan de symétrie, parallèles à l'axe de symétrie et constituant les faces les plus étendues du cristal.

Si un cristal est posé à plat sur une de ces deux grandes troncatures, on peut mesurer en projection horizontale, l'accroissement en longueur de ce cristal suivant son axe de symétrie et son accroissement en largeur suivant une direction horizontale perpendiculaire à l'axe de symétrie et faisant partie du plan de symétrie.

Ce sont les allongements dans les deux directions ainsi définies que nous avons mesurés au moyen de l'appareil suivant (fig. 2):



Fig. 2

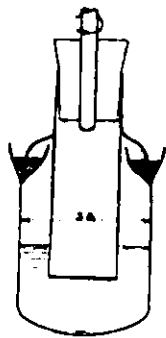


Fig. 3.

Dans un thermostat contenant de l'huile de vaseline, chauffé électriquement et constituant bain-marie, on place une petite

cuve cylindrique, contenant un cristal de sucre normal de 0,5 à 1 mm. environ de longueur. On verse dans la cuve une solution sucrée, préparée à part par dissolution de saccharose et concentration sous vide au bain-marie. On introduit alors dans la cuve un large tube plongeur dont la partie inférieure est fermée par une glace transparente à faces parallèles, qui baigne dans le sirop. La partie comprise entre la cuve et le tube plongeur contient le sirop et le cristal et constitue chambre de cristallisation; elle est fermée par un joint de caoutchouc annulaire.

Le tube plongeur a un diamètre assez grand pour permettre la descente de l'objectif d'un microscope au moyen duquel on repère le cristal sur un oculaire micrométrique.

On peut, de la sorte, effectuer avec un même sirop et un même cristal, des mesures de vitesses linéaires de cristallisation, sur toute une échelle de températures, ce qui était impossible avec les méthodes appliquées jusqu'à présent. On arrive ainsi, par refroidissement, à réaliser des sursaturations très élevées, sans craindre la formation spontanée de germes puisque le système, au cours des mesures ou pendant les changements de température, ne subit pas de perturbation mécanique et ne reçoit aucune poussière de l'extérieur.

Les concentrations exactes des sirops utilisés pour les épreuves étaient déterminées directement par séchage à l'étuve de quelques gouttes de sirop prélevées au moyen d'un agitateur et mélangées intimement à du sable; on pesait le sable avant et après addition de sirop, puis après séchage. Ces concentrations, au moins pour les solutions pures, étaient contrôlées par la détermination de la température de saturation du sirop, température facile à mesurer avec le dispositif décrit ci-dessus.

Une modification du montage (fig. 3) permet l'étude de l'influence de l'agitation; au lieu de réaliser l'étanchéité de la chambre de cristallisation par un joint de caoutchouc, nous avons utilisé un joint circulaire au mercure permettant de faire tourner, à des vitesses variables, le tube plongeur; celui-ci entraîne dans son mouvement le sirop et le cristal qui se trouve de la sorte soumis à une agitation plus ou moins intense. Périodiquement, on arrête le mouvement, enlève le bouchon qui constitue le dispositif d'accouplement et procède à la mesure, après avoir amené le cristal dans l'axe de l'appareil.

* * *

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

1° Développement d'un germe en fonction du temps

Ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, les dimensions linéaires d'un cristal, telles que nous venons de les définir, s'accroissent régulièrement proportionnellement au temps.

C'est ce que font ressortir en particulier les essais suivants, dans

lesquels les allongements indiqués sont exprimés simplement en divisions du micromètre, chaque division correspondant à 0,08 mm. de l'objet.

Essai 1. Concentration : 79 g. de saccharose pour 100 g. de solution.

Température : 70° C.

		1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.
Allongements	{ suivant l'axe de symétrie.....	8	14	21	27	35
	{ perpendiculairement à l'axe...	5	9	13	18	22

(Dimensions initiales du cristal : 5 — 4).

Essai 2. Concentration : 78 g. de saccharose pour 100 g. de solution.

Température : 70° C.

Allongements	{ suivant l'axe de symétrie.....	4	8	13	18	23
	{ perpendiculairement à l'axe....	2	5	8	11	14

1 h. 2 h. 3 h. 4 h. 5 h.

(Dimensions initiales du cristal : 5 — 4,5).

Ainsi que nous l'avons mentionné, les dimensions du cristal, en longueur et en largeur, augmentent proportionnellement à la durée de la cristallisation. Les allongements par unité de temps, par exemple les allongements horaires, sont donc indépendants des dimensions du cristal et peuvent, de ce fait, être utilisés pour caractériser les vitesses de cristallisation.

Les résultats consignés dans les tableaux précédents montrent que les vitesses d'allongement, dans les deux directions suivant lesquelles sont faites les mesures, sont très différentes. Le fait était évidemment à prévoir, puisque les cristaux de saccharose gardent toujours une forme allongée, quel que soit l'état de leur développement.

De même, d'ailleurs, les vitesses avec lesquelles les faces *m* d'une part et les faces *p* d'autre part avancent parallèlement à elles-mêmes sont sensiblement différentes.

Ces vitesses peuvent être déduites aisément des vitesses linéaires données par nos mesures :

En effet, l'arête *g*, qui se déplace avec la vitesse mesurée V_1 , est l'intersection de deux faces *m*. Celles-ci avancent parallèlement à elles-mêmes à une vitesse V_m qui est liée à la vitesse mesurée V_1 par la relation :

$$\begin{aligned} V_m &= V_1 \sin 50^\circ 30' \\ &= 0,77 V_1 \end{aligned}$$

l'angle dièdre formé par les deux faces *m* étant de 101°.

D'autre part, la vitesse V_2 , que l'on mesure suivant le plan de symétrie est, à peu de chose près, égale à la vitesse V_p avec laquelle la face *p* avance parallèlement à elle-même. Des valeurs trouvées précédemment pour V_1 et V_2 , on peut déduire que V_m est supérieur à V_p .

C'est dire que la quantité de sucre qui se dépose par unité de temps et unité de surface sur les faces *m* est supérieure à celle qui se dépose sur les faces *p*. Ce fait constitue une réfutation directe

de l'opinion, que nous avons rappelée plus haut, émanant de certains auteurs, d'après laquelle la vitesse avec laquelle le saccharose se dépose sur les germes ne serait autre que la vitesse de diffusion des molécules à travers la couche limite : le fait que les vitesses de dépôt de sucre ne sont pas les mêmes sur toutes les faces montre bien que les mesures de vitesse de cristallisation sont influencées par un autre phénomène que la diffusion qui, si elle intervenait seule, aurait le même effet sur toutes les faces.

Dans toutes nos mesures, le rapport des vitesses suivant les deux directions envisagées a très peu varié autour des valeurs de ce rapport, trouvées dans les deux mesures ci-dessus. Nous nous contenterons donc, dans ce qui suit, de donner nos résultats concernant les vitesses d'allongement suivant l'axe de symétrie.

2° *Influence de la concentration et de la température sur la vitesse de cristallisation.* — La méthode appliquée pour ces essais permet de mesurer aisément pour une concentration déterminée, les vitesses linéaires de cristallisation à diverses températures. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Concentration en saccharose 0/0 g.	Température de saturation en °	Vitesse linéaire de cristallisation, aux températures :			
		90°	80°	70°	60°
83	96	7	17	23	24
82	96	5	14	20	21
79	83	—	2	8	11
78	78	—	—	4	8
76	69	—	—	0	4

Ces résultats expérimentaux ont été reportés sur la figure 4; nous en avons déduit les courbes correspondant aux concentrations 81, 80 et 77.

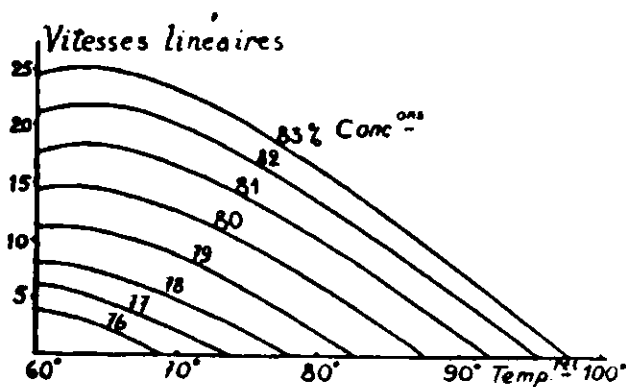


Fig 4.

Vitesses de cristallisation du saccharose en solutions pures.

Les vitesses de cristallisation, nulles à la température de saturation, augmentent lorsque la température diminue, c'est-à-dire lorsque la sursaturation augmente. Chaque courbe donnant, pour une concentration déterminée, la vitesse de cristallisation pour des températures décroissantes est à peu près linéaire au voisinage de la saturation, puis s'infléchit et passe par un maximum.

Cette allure générale est facilement explicable; au voisinage de

la saturation, la sursaturation a une influence favorable prépondérante sur la vitesse de cristallisation; mais à mesure que la température décroît, la viscosité de la solution de saccharose augmente rapidement, l'effet favorable dû à la sursaturation est atténué, supprimé, puis surpassé par l'effet défavorable de la viscosité sur la diffusion du sucre.

3° *Influence du p_H sur la vitesse de cristallisation.* — Nous avons déterminé, pour une concentration en sucre de 82 0/0, les vitesses de cristallisation en fonction de la température aux p_H 7, 8 et 9. Les résultats obtenus sont les suivants :

p_H	Vitesse linéaire de cristallisation. aux températures :			
	90°	80°	70°	60°
7	5	14	20	21
8	4	11	15	13
9	3	9	12	10

Ainsi, l'augmentation de p_H diminue très sensiblement la vitesse de cristallisation, surtout aux basses températures ou aux fortes sursaturations. Cette influence du p_H pouvait être escomptée, en raison de la facilité avec laquelle le saccharose se combine, eu milieu alcalin, aux alcalis ou oxydes alcalino-terreux.

Il est donc avantageux de procéder à la cristallisation à un p_H aussi voisin de 7 que possible. Aux p_H inférieurs à 7, il y a risque d'inversion; aux p_H supérieurs à 7, la cristallisation est ralentie. Le fait est bien connu en sucrerie.

4° *Influence de la présence du d-glucose sur la vitesse de cristallisation.* — Le saccharose est moins soluble dans une solution de d-glucose que dans l'eau : on peut considérer que le d-glucose empêche la solubilisation d'une quantité équivalente de saccharose. Réciproquement, deux solutions de même teneur en eau ou en matières sèches, contenant l'une du saccharose pur, l'autre un mélange de glucose et de saccharose ont même température de saturation; les germes cristallins de saccharose commencent à se développer, dans ces deux solutions, au-dessous d'une même température.

Cependant, la solution contenant du glucose donne une vitesse de cristallisation très inférieure à celle que l'on obtient à la même température, avec la solution de saccharose pur quoique ces deux solutions aient même température de saturation.

C'est ce que montrent les résultats suivants donnés, d'une part, avec une solution contenant 82 0/0 de saccharose: d'autre part avec une solution contenant 74 0/0 de saccharose et 8 0/0 de glucose, soit au total, 82 0/0 de matières sèches :

	Température de saturation	Vitesse linéaire de cristallisation aux températures :			
		90°	80°	70°	60°
Solution 82 0/0 saccharose...	96°	5	14	20	21
— { 74 0/0 saccharose } { 8 0/0 glucose }	96°	2	4	7	9

On peut invoquer, pour expliquer des vitesses de cristallisation aussi différentes, pour des solutions ayant même température de saturation, le fait que la solution mixte de saccharose-glucose a un rapport : saccharose/eau inférieur à celui de la solution pure. Mais, si l'on compare la solution mixte à une solution pure de saccharose, ayant même rapport sucre/eau, on constate également que cette dernière solution a une courbe de vitesse de cristallisation beaucoup plus relevée que la première. C'est ce que montre la courbe inférieure tracée en pointillé sur la figure 5 et qui donne la vitesse de cristallisation d'une solution ayant même rapport sucre/eau que la solution mixte ayant servi à nos mesures.

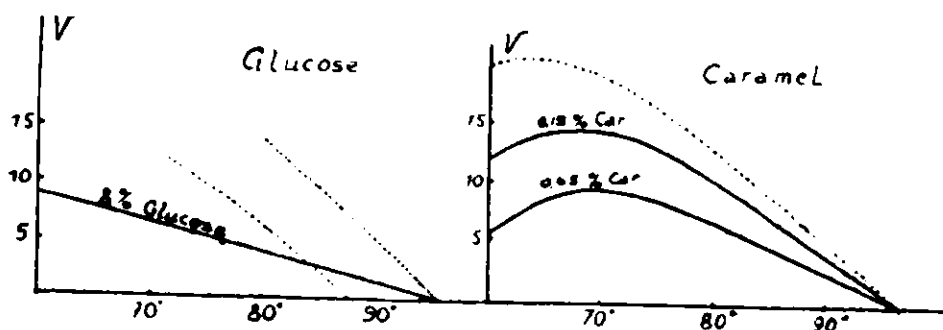


Fig. 5.

Influence du glucose et du caramel sur la vitesse de cristallisation du saccharose (solutions à 82 0/0 de matières sèches).

Ainsi, par addition de *d*-glucose, une solution pure et saturée de saccharose devient sursaturée, et le saccharose peut cristalliser; l'avantage d'une augmentation de sursaturation, due à l'addition de glucose, se trouve atténué par l'effet défavorable d'un accroissement de la viscosité dû à ce même glucose, et il existe une température au-dessous de laquelle les vitesses de cristallisation données par une solution mixte deviennent inférieures à celles données par une solution pure de saccharose de même rapport sucre/eau.

5° *Influence du caramel.* — Le caramel obtenu par chauffage de saccharose à 180° est un produit de déshydratation et de polymérisation, dont le poids moléculaire est très élevé. De faibles quantités de caramel ralentissent considérablement la cristallisation.

Les résultats suivants ont été obtenus avec des solutions contenant 82 0/0 de saccharose: solution pure, solution à 0,15 0/0 de caramel et solution à 0,45 0/0 de caramel :

	Vitesse linéaire de cristallisation aux températures :			
	90°	80°	70°	60°
Solution saccharose pur.....	5	14	20	21
— à 0,15 0/0 caramel..	4	11	15	13
— à 0,45 — ..	2	7	10	7

6° *Influence des sels.* — Tous les sels ont un effet inhibiteur sur la vitesse de cristallisation. D'une part, les sels ajoutés à une solution sucrée diminuent la température de saturation ou encore la

sursaturation à une température donnée. Ils ont, d'autre part, un effet défavorable sur la vitesse de cristallisation, par comparaison à une solution de sucre pur ayant soit même concentration, soit même température de saturation, soit même rapport sucre/eau.

Les mesures suivantes ont été effectuées sur des solutions mixtes ayant mêmes concentrations en matières sèches, mais des proportions différentes de saccharose et de sel.

Sur les graphiques (fig. 6) représentant les résultats, nous avons tracé, en pointillé, les courbes obtenues pour des solutions pures, afin de permettre les diverses comparaisons qui viennent d'être énumérées.

a) *Influence du ClNa .* — Solution sucrée contenant 82 0/0 de matières sèches dont 77,5 0/0 de saccharose et 4,5 0/0 de ClNa (sucre/eau = 4,3).

	Température de saturation	Vitesse linéaire de cristallisation aux températures :			
		90°	80°	70°	60°
Sol. saccharose pur...	96°	5	14	20	21
Solution mixte.....	88°	0	2	4	5

Ces résultats sont à comparer, sur la fig. 6, avec ceux donnés par une solution pure contenant 81 0/0 de saccharose.

Le rapport sucre/eau de cette solution pure est en effet voisin de celui de la solution mixte; les températures de saturation de ces deux solutions sont en outre très voisines.

En raison de la faible solubilité de ClNa , des essais n'ont pu être faits pour des concentrations plus fortes en ce sel.

b) *Influence de Cl_2Ca .* — Le chlorure de calcium a une action analogue à celle du chlorure de sodium.

Des solutions ayant en matières sèches les mêmes concentrations, soit 82 0/0, mais contenant des proportions variables de saccharose et de sel ont donné les résultats suivants :

Teneur en saccharose	Cl_2Ca	Température de saturation	Vitesse linéaire de cristallisation aux températures :		
			90°	80°	70°
82	—	96°	5	14	20
80,5	1,5	93	1	4	6
77,5	4,5	90	—	3	5
73,5	8,5	88	—	1	3

Les rapports saccharose/eau de ces solutions sont échelonnés entre 4,05 et 4,55; ces rapports extrêmes sont approximativement ceux de solutions pures de saccharose contenant 80 et 82 0/0 de sucre.

c) *Influence de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$.* — Le nitrate de calcium, beaucoup plus soluble que les deux sels précédents, a un effet plus modéré sur la vitesse de cristallisation.

Teneur en saccharose	$(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$	Température de saturation	Vitesse linéaire de cristallisation aux températures :		
			90°	80°	70°
82	—	96°	5	14	2
73,5	8,5	86	—	5	9
66,5	15,5	78	—	—	3
60,5	21,5	75	—	—	1

Ainsi, il faut des concentrations en sels très supérieures à celles des deux cas précédents pour obtenir des effets analogues sur la vitesse de cristallisation.

Il y a un rapprochement à établir entre ces différences d'actions des deux chlorures de Na et de Ca d'une part, et du nitrate d'autre part et la solubilité de ces sels dans l'eau : ClNa et Cl_2Ca sont beaucoup moins solubles que $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$.

En tout cas, l'opinion d'après laquelle les sels de Ca seraient les plus nuisibles à la cristallisation, ne semble pas fondée si l'on compare l'essai au nitrate de calcium à celui au chlorure de sodium.

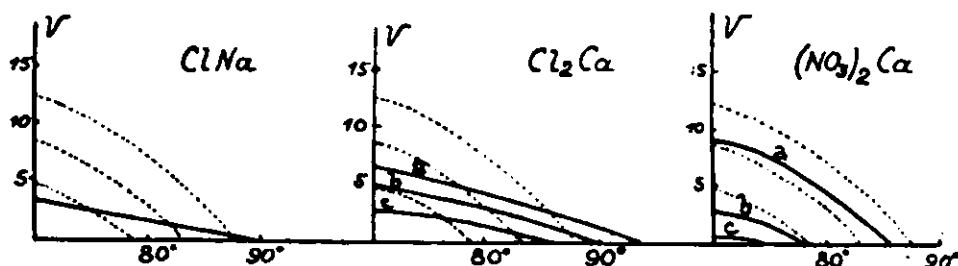


Fig. 6.

Influence des sels sur la vitesse de cristallisation du saccharose
(solutions à 82 0/0 de matières sèches).

Sacch.	Sel	Sacch.	Sel	Sacch.	Sel
77,5 0/0	4,5 0/0	a 80,5	1,5	a 73,5	8,5
		b 77,5	4,5	b 66,5	15,5
		c 73,5	8,5	c 60,5	21,5

7° *Vitesse de cristallisation dans un sirop industriel.* — D'après les résultats précédents, on peut prévoir qu'un sirop industriel qui, pour 100 de matières sèches, contient 90 0/0 de sucre et 10 0/0 d'impuretés organiques et minérales ainsi que du caramel, ne donnera que de faibles vitesses de cristallisation.

C'est ce que montrent les deux essais suivants portant sur deux sirops industriels. L'un est du sirop dont le p_H est voisin de 8, l'autre est le même sirop dont le p_H a été ramené à 7,5 par sulfitation. Ces deux sirops ont été concentrés par évaporation, jusqu'à une teneur en matières sèches de 88 0/0.

	Température de saturation	Vitess linéaire de cristallisation aux températures		
		80°	70°	65°
Sirop à p_H 7,5.....	85°	1	2	5
Sirop sulfité à p_H 7,5..	85	1	3	7

Ces chiffres sont à comparer à ceux donnés par des solutions de sucre pur ayant des températures de saturation analogues, c'est-à-dire pour les solutions de 79 et 80 0/0 de saccharose.

8° *Influence de l'agitation.* — L'agitation facilitant la formation spontanée de germes, dans les solutions concentrées, notre expérience a porté sur une solution contenant seulement 75 0/0 de saccharose. Les vitesses de cristallisation obtenues à 50°, au moyen du second appareil décrit plus haut ont été les suivants :

Au repos.....	2,5
Agitation lente.....	4,5
Agitation rapide.....	8,0

L'agitation facilite donc considérablement la cristallisation.

N° 135. — Etude spectrographique et chimique de quelques alcools non saturée et de leurs produits de déshydratation. I. Le méthyl-2-pentenediol-2.4; par M. G. DUPONT et M^{lle} M. DARMON.

(30.3.1939.)

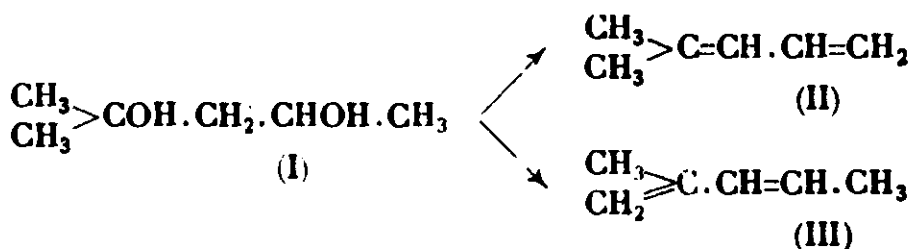
Les auteurs ont appliqué la méthode spectrographique à l'étude des produits de déshydratation du méthyl-2-pentane-diol-2.4.

Cette méthode, combinée naturellement avec les méthodes chimiques, leur a montré :

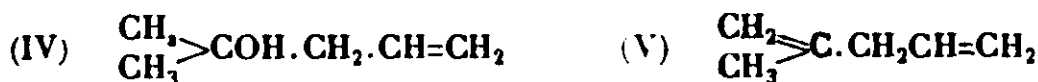
1° Que le diène obtenu comme terme ultime de la déshydratation est constitué presque exclusivement des formes *cis* et *trans* du méthyl-2-pentadiène-1.3;

2° Que l'alcool éthylénique obtenu comme terme intermédiaire de la déshydratation est le méthyl-2-pentène-1-ol-4.

Une assez grande incertitude règne encore sur la vraie nature des carbures diéniques à chaînes ramifiées provenant de la déshydratation des alcools éthyléniques ou des glycols correspondants. C'est ainsi que la déshydratation du méthyl-2-pentane-diol-2.4 (I) conduit d'après Kyriakides (1) au méthyl-2-pentadiène-2.4 (II) et d'après Diels et Alder (2) au méthyl-2-pentadiène-1.3 (III). Mais dans un travail plus récent (3) R. Bacon et H. Farmer indiquent que le produit de la déshydratation ne paraît pas homogène mais doit être un mélange des carbures II et III :



Ces mêmes auteurs montrent d'autre part que la déshydratation du diméthylallylcarbinol (IV) par l'acide bromhydrique conduit à un mélange complexe qu'ils estiment contenir, à côté des 2 carbures II et III, le diène non conjugué V.

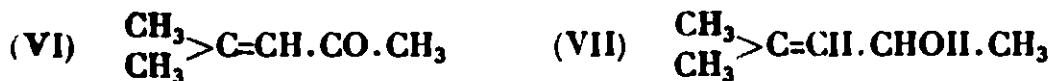


(1) KYRIAKIDES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1914, 36, 663.

(2) DIELS et ALDER, *Ann.*, 1929, 470, 62.

(3) BACON et FARMER, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1065.

Enfin les auteurs ne sont pas d'accord non plus sur l'homogénéité de l'oxyde de mésityle (VI), de l'alcool correspondant (VII) et



sur la formule du diène fourni par sa déshydratation (1), (4).

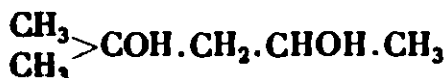
L'incertitude régnant dans ce chapitre tient certainement, d'une part à l'instabilité des produits qui, sous l'influence des agents de déshydratation se transposent aisément, d'autre part à l'insuffisance des méthodes parement chimiques pour l'étude de ces composés diéniques.

Nous avons pensé qu'il était intéressant d'appliquer à ces corps les méthodes combinées de l'analyse spectrographique et de l'hydrogénation sélective qui nous ont si précieusement servi déjà dans l'étude d'un certain nombre de carbures terpéniques.

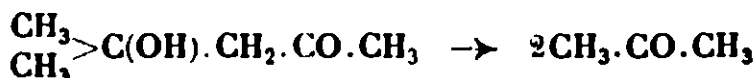
Cette méthode nous a permis de constater que, si la déshydratation est conduite à basse température en présence de réactifs doux comme le bromhydrate d'aniline, elle conduit dans tous les cas étudiés à une proportion souvent largement dominante du même mélange des variétés *cis*- et *trans* du méthyl-2-pentadiène-1.3.

Dans la présente note nous étudierons les produits de déshydratation du méthyl-2-pentanediol-2.4.

Préparation du glycol. — Le méthyl-2-pentane-diol-2.4 :



est le produit normal d'hydrogénation de la diacétone-alcool. On n'obtient que des traces de ce glycol quand on essaie d'hydrogéner en présence de nickel de Raney, la diacétone-alcool ; cette dernière est en effet transformée à peu près intégralement, dans ces conditions en alcool isopropylique. L'explication de ce fait résulte de la constatation faite d'autre part par nous que la diacétone-alcool, chauffée avec le nickel de Raney est dissociée très rapidement dès 60° en deux molécules d'acétone qui distillent :



Avec le chromite de cuivre, la décomposition de la diacétone-alcool n'est notable qu'au-dessus de 150° ; il est donc possible d'obtenir l'hydrogénation à l'aide de ce catalyseur à condition d'opérer au-dessous de 150°. Après 10 heures d'agitation à 110-120° sous 100 kgs la diacétone-alcool fixe la quantité théorique d'hydrogène. Le rendement en glycol ne dépasse cependant pas dans ces conditions 44 0/0 ; le reste est constitué par des produits plus légers (acétone et alcool isopropylique).

Signalons d'autre part que, d'après Kyriakides (1), l'hydrogéna-

(1) KNASTINSKI, *Ber.*, 1922, 55, 2754.

tion de la diacétone-alcool s'obtient avec de bons rendements soit par voie électrolytique, soit par l'amalgame de sodium à 30/0. Un essai par électrolyse nous a donné un rendement de 27,5 0/0. Enfin la maison Organico a pu nous fournir d'assez grosses quantités de méthyl-2-pentane-diol-2.4 obtenu comme sous produit de l'hydrogénation catalytique de l'acétone en présence de nickel actif, à froid en présence de propylate de sodium.

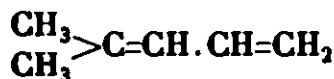
Le glycol étudié possède les caractéristiques suivantes :

Eb : 192° ; $d_4^{17} = 0,9254$; $n_D^{17} = 1,4294$; R. M. 32,89 (théorique : 32,96)

Spectre Raman. — Voir le tableau 1 colonne 1.

Déshydratation du glycol. — L'étude des produits de déshydratation de ce glycol a été faite par divers auteurs :

Kyriakides (1), distillant le glycol avec 1 0/0 de bromhydrate d'aniline obtient un mélange d'un carbure diénique qu'il suppose être le méthyl-2-pentadiène-2.4 :



et d'un alcool qu'il suppose être le méthyl-2-pentène-2-ol-4,



Diels et Aider (2) reprenant le carbure de Kyriakides et le condensant avec l'aldéhyde crotonique, obtiennent, non la β -irone comme ils l'espéraient, mais un isomère. Ils démontrent alors, tant par oxydation permanganique que par ozonisation, que le carbure obtenu était en réalité le méthyl-2-pentadiène-1.3 (III).

Enfin, nous l'avons déjà dit, pour Bacon et Farmer (3), le carbure obtenu est en réalité un mélange de I et II.

En distillant le glycol avec 1 0/0 de bromhydrate d'aniline, nous avons obtenu un mélange donnant à la rectification :

Fraction 1.....	Eb : 66°-68°	7 g.	
— 2.....	Eb : 68°-75°	8 g.	
— 3.....	Eb : 75°,5-76°,5	115 g.	A
— 4.....	Eb : 76°,5-80°	11 g.	
— 5.....	Eb : 80°-125°	6 g.	
— 6.....	Eb : 125°-128°	4 g.	
— 7.....	Eb : 128°-130°	61 g.	B

La fraction A est un carbure diénique (méthylpentadiène). La fraction B un alcool éthylénique.

Etude du méthyl-pentadiène A.

Les constantes de ce carbure sont les suivantes :

Eb : 75°,5-76°,5 ; $d_4^{16} = 0,7275$; $n_D^{16} = 1,4500$; R. M. = 30,29 ; (calculée : 28,97 ; $\Delta = 1,32$).

L'exaltation Δ trouvée pour la réfraction moléculaire est en accord avec la conjugaison des doubles liaisons. Le spectre de ce corps

est donné dans le tableau 1 colonne 2. Ce spectre possède trois raies de doubles liaisons aux fréquences 1611 (f. 4) ; 1638 (f. 4) et 1663 (f. 6). L'existence de ces trois raies montre que le produit n'est pas un individu chimique mais un mélange.

Nous avons donc cherché à préciser la nature des constituants de ce mélange. Nous avons montré, dans un travail précédent (5) que l'hydrogénation des doubles liaisons conjuguées par le sodammonium se montrait particulièrement sélective (fixation en 1-4) ; nous l'avons donc appliquée au diène A. La majeure partie du produit obtenu distille entre 65° et 67° ;

$$d_4^1 = 0,6835 ; n_D^{20} = 1,396 ; R. M. = 29,324 \text{ (théorie : } 29,325 \text{)}.$$

Le spectre Raman est donné dans le tableau 1 colonne 3. Ce spectre ne contient plus qu'une raie forte de double liaison à 1677 cm⁻¹ caractérisant une double liaison secondaire tertiaire (ou bisecondaire *trans*).

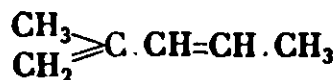
Une raie très faible de fréquence 1660 présente dans le spectre peut être attribuée à une double liaison bisecondaire *cis*, mais le carbure correspondant n'existerait, en tout état de cause, qu'en très faible quantité dans le mélange. A part cette raie 1660, le spectre s'identifie parfaitement avec celui trouvé par Piaux (6) pour le méthyl-2-pentène-2 :



C'est donc bien ce carbure qui forme la presque totalité de notre produit d'hydrogénation. Nous avons d'ailleurs vérifié cette conclusion par l'étude des produits d'oxydation permanganique du carbure : cette oxydation, conduite à 0°, nous a donné, d'une part, dans les produits neutres, de l'acétone, qui a été caractérisée par sa dinitrophénylhydrazone, d'autre part dans les produits acides de l'acide propionique, caractérisé par la méthode de Duclaux et par la préparation de l'éther propionique du parabromophénacyle.

L'existence de petites quantités de méthyl-2-pentène-3 semble cependant démontrée par la présence de petites quantités d'aldéhyde acétique dans les produits de l'ozonolyse.

L'hydrogénation par le sodammonium se faisant exclusivement en 1-4, on peut en conclure que le diène originel est bien le méthyl-2-pentadiène-1.3, conformément aux conclusions de Diels :



mélange vraisemblablement à de très faibles quantités de méthyl-2-pentadiène-2.4.

L'existence des trois fortes raies du spectre doit donc trouver

(5) *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 328. Un mémoire d'ensemble sur la question paraîtra d'autre part au Comptes Rendus du Congrès de l'A. F. A. S en 1939.

(6) PIAUX, *Ann. Chim.* 1935 3, 166.

une explication dans la *coexistence des variétés stéréochimiques cis et trans du diène*.

Hydrogénation par le nickel et par le platine. — Nous avons soumis également ce diène à l'hydrogénation par le nickel de Raney, d'une part et par le platine de l'autre.

Avec le nickel de Raney l'hydrogénation se poursuit assez lentement à froid à la pression ordinaire; on arrive péniblement à fixer une molécule d'hydrogène. Le produit d'hydrogénation distille en majeure partie à 62-63° :

$$n_D^{21,5} = 0,8771; n_D^{21,5} = 1,3950; R. M. = 29,55 \text{ (calculé pour } C_8H_{14} : 29,44).$$

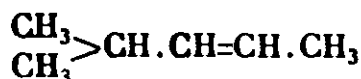
Le spectre est indiqué dans le tableau 1 colonne 4.

Avec le platine, dans les conditions où nous avons opéré, la fixation ne dépasse pas non plus deux atomes d'hydrogène; les caractéristiques du produit sont les suivantes : Eb. : 61-62°.

$$n_D^{20,5} = 0,8674; n_D^{20,5} = 1,3852; R. M. = 29,56 \text{ (calculé pour } C_8H_{14} : 29,44).$$

Le spectre est indiqué dans le tableau 1 colonne 5.

Les spectres de ces deux carbures monoéthyléniques sont pratiquement identiques. L'existence de deux raies de double liaison à 1648 et 1675 montre que ces deux corps sont des mélanges. Les deux spectres s'identifient très sensiblement avec celui fourni à Piaux par le mélange des isomères *cis* et *trans* du méthyl-4-pentène-2 :



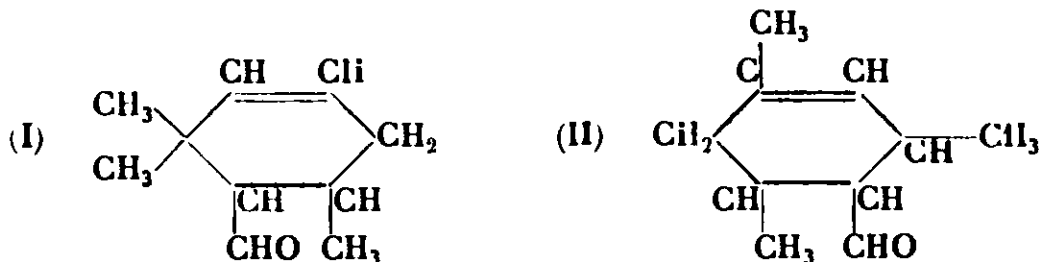
L'élargissement de la raie voisine de 1650 (qui, chez Piaux, se trouve à 1659 et que nous trouvons élargie entre 1640 et 1660) semble montrer l'existence d'une quantité notable de carbure à double liaison en bout de chaîne. L'existence des deux isomères *cis* et *trans* du carbure éthylénique obtenu vient confirmer l'interprétation précédemment donnée de l'hétérogénéité du diène initial.

Synthèses diéniques. — Nous avons enfin tenu à vérifier que le carbure diénique obtenu par nous s'identifiait bien avec celui étudié par Diels et Aider. Dans ce but nous l'avons combiné avec l'aldéhyde crotonique. Nous avons obtenu, avec un rendement d'environ 50 0/0 de la théorie, l'aldéhyde attendu bouillant à 90-91° sous 20 mm. Semicarbazone F. 182°.

Le spectre Raman présente comme raies principales :

f. 2,267; f. 2,322; f. 2,362; f. 2,390; an. 3,438; f. 6,472; f. 2,516; f. 3,661; an. 1,856; f. 2,1067; f. 2,1164; f. 2,1218; f. 2,1316; B. 2,1300-82; f. 4,1435; f. 6,1460; f. 6,1680; f. 2,1727.

Il se distingue nettement de celui du cyclocitral (I) et doit, d'après Diels et Aider, correspondre à une formule telle que II.



Cet aldéhyde se combine en effet à l'acétone, en donnant un isomère de l'ionone, doué d'une odeur beaucoup moins forte; nous avons obtenu ce produit qui bout à 134-135° sous 15 mm. et dont le spectre présente comme raies principales :

λ . 2, 415 ; λ . 2, 477 ; λ . 3, 666 ; λ . 2, 880 ; λ . 2, 957 ; λ . 2, 995 ; λ . 2, 1064 ; λ . 2, 1117 ;
 λ . 3, 1163 ; λ . 4, 1236 ; λ . 2, 1300 ; λ . 2, 1435 ; λ . 3, 1459 ; λ . 4, 1618-41 ; λ . 5, 1667-83.

II. Etude de l'alcool éthylénique B.

Les constantes physiques de cette fraction alcoolique de déshydratation du méthyl-2-pentane-diol-2.4 passant à 128-130° sont les suivantes :

$$d_4^{20} = 0,8480 ; n_D^{20} = 1,4364 ; R. M. = 30,85.$$

Il est logique d'admettre que cet alcool résulte du glycol de départ par une déshydratation partielle portant sur la fraction alcool tertiaire et conduisant à l'une des deux formules suivantes :



D'après la formule trouvée pour le diène obtenu comme deuxième terme de déshydratation, la formule I (double liaison en bout de chaîne) paraît être la plus probable.

Le spectre Raman du produit est donné dans le tableau 1 colonne 6.

Ce spectre présente une seule raie éthylénique de fréquence 1648 qui est attribuable à une double liaison en bout de chaîne; ceci est bien en accord avec les prévisions (7).

En présence de platine l'alcool fixe très aisément à froid 2 atomes d'hydrogène par molécule en donnant un alcool saturé présentant les caractéristiques suivantes :

$$\text{Eb. : } 128^\circ\text{-}130^\circ ; n_D^{17} = 1,4138 ; d_4^{17} = 0,82064 ; R. M. = 31,04 \text{ (calculé } 31,433).$$

Le spectre Raman est donné dans le tableau 1 colonne 7.

Cet alcool saturé s'identifie parfaitement par son spectre avec celui que fournit l'hydrogénation catalytique complète de l'oxyde de mésityle dont l'étude fera l'objet de la prochaine note.

Dans cette même étude, d'ailleurs, nous obtiendrons l'alcool correspondant à la formule 2 et nous montrerons que son spectre est nettement différent de celui obtenu ici. Ce dernier est donc le méthyl-2-pentène-1-ol-4 (7).

(7) KENYON et YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, p. 1452, dans un travail tout à fait récent arrivent à la même conclusion par l'étude des produits d'ozonisation de l'alcool obtenu par déshydratation à l'aide de l'iode du méthyl-2-pentane-diol-2.4.

TABLEAU I.

Glycol	Diène A	Produit d'hydrogénation partielle du diène A			Alcool éthy- lénique B		Alcool saturé
		Par NH_3Na	Par le métal Raney	Par le platine			
312 f. 5			148 f. 2	325 f. 3	321 f. 2		307 an. 8
360 f. 2	359 f. 2	359 f. 3	351 f. 1		343,3 f. 2		
371 f. 1							385 f. 1
413 f. 1	438 f. 1		400 an. 2		402 f. 2		413 f. 3
445 f. 3	450 an. 4			444 f. 3	446 f. 2		445 f. 4
464 f. 3	481 f. 1				486 an. 3		470 f. 2
498 f. 1	496 f. 1				502 f. 1		486 an. 3
562 f. 7	536 n. 7	513 f. 2	513-28 B. 1	520 f. 2	530-42 B. 4		501 f. 8
			596 f. 1				540 n. 8
			623 f. 1				663 n. 2
625 an. 1					663 n. 1		
665 an. 1							
709 an. 1			702 f. 2	702 f. 1	700 f. 3		712 f. 1
767 an. 15		742 an. 3	741 f. 3	741 f. 1	770 n. 2		754 n. 1
836 f. 7	814 f. 2				783 f. 1		771 an. 6
	827 f. 2	820 n. 6	820 f. 4	815 f. 4	816 f. 3		813 an. 12
					828 n. 4	Bdo	829 an. 10
					846 f. 3		850 an. 1
881 f. 1	884 f. 2		893 f. 3	891 f. 2	889 f. 2		879 f. 6
905 f. 6	937 f. 1	910 an. 2			937 f. 3		916-30 f. 7
927 f. 2							
945 f. 2			957 f. 2	933 f. 2	961 f. 3	B. 1	957 n. 8
972 f. 4					975 f. 3		971 f. 3
945 f. 1	1018 f. 6		993 f. 1	1010 f. 1	997 an. 2		1019 f. 4
1049 f. 2	1035 f. 1		1041-64 B. 1	1042 f. 1	1031 f. 1		1056 f. 3
1079 f. 4		1065 an. 7		1066 f. 1	1088 f. 3		
1122 f. 1	1105 f. 3		1097-1121 B. 1	1103 f. 1	1121 f. 1		1116 f. 1
1155 f. 3							1137 f. 2
1171 f. 3	1147 f. 2		1166 f. 1	1170 f. 1	1171 f. 1		1135 f. 2
1225 f. 2	1218 f. 4		1216 f. 1		1205 f. 2		1173 f. 6
1265 f. 1	1250 f. 1		1260 f. 1		1263 f. 1		1214 an. 1
1299 f. 1	1280 f. 1				1294 f. 2		1232 f. 2
	1307 f. 4	1307 f. 7	1302 f. 3	1301 f. 5	1323 f. 1		1271 f. 2
1356 f. 1	1336 an. 2		1342 f. 1	1340 f. 1	1349 f. 2		1324 f. 2
	1384 f. 3	1385 f. 7	1383 f. 3	1379 f. 3	1380 f. 2		1342 an. 3
	1417 f. 2		1416 f. 1		1415 f. 3	Bde 3	1374 f. 1
1446 f. 8	1442 f. 2	1444 f. 1	1436 f. 1	1437 f. 1	1459 f. 3		1434 an. 1
1469 f. 8	1457 f. 2	1468 f. 1	1454 f. 6	1463 f. 5			1447 f. 8
	1611 f. 4						1463 f. 8
	1638 f. 4						
	1664 f. 6	1661 f. 1	1650 f. 4	1648 f. 2	1648 f. 6		
		1677 an. 12	1675 f. 4	1675 f. 3			

Formule des corps dont les spectres sont donnés dans le tableau 1.

Col. 1 méthyl-2-pentane-diol-2.4.	$\text{CH}_3 > \text{COH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$
Col. 2-méthyl-2-pentadiène-1.3 (mélange cis et trans)	$\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
Col. 3 méthyl-2-pentène-2.	$\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$
Col. 4 et 5 méthyl-4-pentène-2 (mélange cis et trans)	$\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$
Col. 6 méthyl-2-pentène-1-ol-4. . .	$\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$
Col. 7 méthyl-2-pentanol-4.	$\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$

N° 136. — Etude spectrographique et chimique de quelques alcools non saturée et de leurs produits de déshydratation. II. Oxyde de mésityle et alcools dérivés; par M. G. DUPONT et M^{lle} M. L. MENOT.

(30.3.1939.)

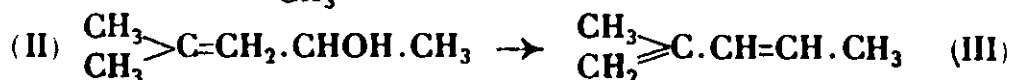
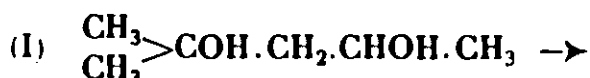
Les auteurs montrent, à l'aide de la méthode spectrographique combinée avec les méthodes chimiques :

1° Que l'oxyde de mésityle est un mélange de méthyl-2-pentène-2-one-4 et de 20 0/0 environ de méthyl-2-pentène-1-one-4.

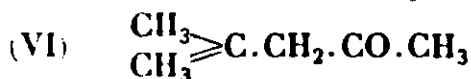
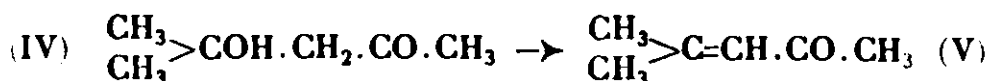
2° Que cette hétérogénéité se retrouve dans les dérivés de ce corps obtenus tant par l'action sur le bromure de méthylmagnésium que par hydrogénation de la fonction cétone par la méthode de Pondorff.

3° La déshydratation des deux méthylpenténols obtenus par cette dernière réaction conduit au même méthyl-2-pentadiène-1.3.

Dans la note précédente il a été montré que la déshydratation par le bromhydrate d'aniline du méthyl-2-pentane-diol-2.4 (I) conduisait à l'alcool éthylénique II puis au diène III (I) :



or on sait que la déshydratation de la diacétone alcool (IV) conduit à l'oxyde de mésityle, auquel on attribue la formule (V) :



Cette différence d'orientation dans le sens de la déshydratation est-elle absolue et l'oxyde de mésityle ne contient-il pas des quantités notables d'une isomère de formule (VI) dans lequel la double liaison serait en bout de chaîne ? Déjà Dœuvre (2) par l'étude des produits donnés par l'action de l'ozone sur l'oxyde de mésityle, a été conduit à penser qu'il en était ainsi et estime à 5 0/0 la proportion d'isomère de formule (VI). L'ozonolyse ne donnant pas toujours de conclusions absolument sûres, nous avons cru utile de vérifier celle-ci par la méthode spectrographique.

L'hétérogénéité de l'oxyde de mésityle obtenu par l'une quelconque des méthodes indiquées plus loin est déjà observable par la distillation ; l'indice de réfraction varie d'une façon continue de la tête à la queue de cette distillation.

(1) Voir DIELS et ALDEN, *Ann.*, 1929, 470, 68.

(2) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, 39, 1595.

L'étude du spectre Raman vient confirmer cette hétérogénéité. Ce spectre (voir tableau 1, colonne 1) contient 3 raies correspondant à des doubles liaisons :

1619 (10), 1639 (1), 1691 (5). Signalons que Kohlrausch et Pongratz (3) n'ont révélé que 2 raies à 1619 et 1685 ($\pm 10,5$) mais ils indiquent que la raie 1619 est très large. A la formule (V), dans laquelle la liaison éthyénique et la liaison C=O sont conjuguées, doivent correspondre les fréquences 1619 (C=C) et 1691 (C=O).

La raie 1639 peut correspondre à une double liaison vraisemblablement non conjuguée en bout de chaîne, telle que celle de la formule VI.

Une raie faible à 1716 (qui peut être attribuée au groupement C=O non conjugué) apparaît d'ailleurs dans certains spectres, spécialement dans les fractions de tête.

Enfin signalons l'existence d'une autre raie faible vers 1655 qui paraît devoir être attribuée soit à une impureté non identifiée, soit à une petite quantité de la forme énolique de l'oxyde de mésityle.

Ces résultats sont bien en gros en accord avec les conclusions de Dœuvre. Mais nous avons cherché à montrer d'une façon plus directe la présence de l'isomère VI dans l'oxyde de mésityle.

1. Essais de séparation des constituants de l'oxyde de mésityle.

1° *Par distillation.* — Nous avons soumis 700 g. d'oxyde de mésityle préparé par déshydratation par l'iode de la diacétone-alcool, à une rectification soignée à l'aide d'une colonne à plateau. La majeure partie du produit passe à la pression ordinaire de 126°,5, à 129° et les indices pour la raie D à 14°,7 s'étagent entre 1,4431 et 1,4483.

Par 4 distillations méthodiques sous pression réduite nous sommes arrivés à des fractions dont les indices sont les suivants :

Fractions n°	1	2	3	4	5	6	7
$n_D^{16,7} =$	1,4413	1,4434	1,4450	1,4460	1,4465	1,4462	1,4465

Les spectres des diverses fractions sont, en gros les mêmes, mais dans les fractions de tête apparaît nettement une raie de fréquence 1716 absente des spectres des fractions de queue.

Etant donné le point d'ébullition du produit il est bien improbable que cette raie appartienne à l'acétone encore présente; elle ne peut non plus être attribuée à la présence de diacétone-alcool qui se concentrerait dans les queues.

Si donc cette raie est attribuable, ainsi que la raie 1642, à la cétone VI on doit en conclure que celle-ci se concentre dans les fractions de tête de distillation, mais que le point d'ébullition des 2 formes est trop voisin pour permettre la séparation complète ou bien qu'il s'établit un équilibre entre les deux formes pendant la distillation.

(3) KOHLRAUSCH et PONGRATZ, *Ber.*, 1933, 66, 1355.

2. Essais de préparation sélective de l'un des constituants de l'oxyde de mésityle.

Nous avons cherché à voir si les divers procédés de préparation de l'oxyde de mésityle donnent le même produit.

Nous sommes partis d'une diacétone-alcool soigneusement rectifiée, dont le spectre Raman ne présentait aucune anomalie, en tous cas pas de raie dans la région éthylénique autre que celle attribuable au groupe C=O (fréq. 1700).

Nous avons obtenu la déshydratation de cette diacétone-alcool par l'un des catalyseurs suivants : I, BrH, SO₄Cu. Tous les produits obtenus avaient pratiquement le même spectre.

Nous avons d'autre part cherché à préparer l'oxyde de mésityle, en milieu basique, par la méthode d'Hoffmann qui consiste à condenser l'acétone par la chaux vive (4). Le spectre était encore identique aux précédents.

Nous avons d'autre part obtenu le même spectre avec l'oxyde de mésityle régénéré de sa combinaison bisulfite (5), (6) ou des fractions non combinées à la méthylamine (7).

On doit donc conclure de là que, si les 2 formes V et VI coexistent dans l'oxyde de mésityle, leurs proportions respectives varient peu avec les conditions de préparation. Sans doute on peut expliquer ce fait par un équilibre à la distillation.

Devant ces échecs dans les essais d'isolement des deux formes nous avons cherché à montrer l'existence de celles-ci par l'étude de leurs dérivés.

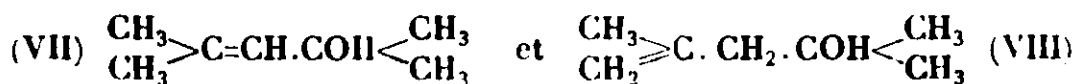
3. Caractérisation des constituants de l'oxyde de mésityle par leurs dérivés chimiques.

Nous avons cherché à vérifier l'hétérogénéité de l'oxyde de mésityle par les deux voies chimiques suivantes :

1° Action de l'oxyde de mésityle sur les magnésiens ;

2° Hydrogénation sélective de la fonction cétonique.

a) Action de l'oxyde de mésityle sur le bromure de méthylmagnésium. — Les deux formes V et VI prévues doivent conduire respectivement aux 2 alcools :



Le spectre Raman (tab. 1, col. 2) montre en effet, que le produit

(4) *Am. Chem. Soc.*, 1909, 31, 722).

(5) HARRIES, *Ber.*, 1899, 32, 1329. — Notons que contrairement à Harries mais en accord avec Norton (*J. Chem. Soc. London*, 1926, 1, 7-19), nous avons constaté que l'oxyde de mésityle se combinait lentement mais complètement avec le bisulfite de soude.

(6) *Ann.*, 1904, 330, 189.

(7) JONES et KENNER, *J. Chem. Soc. London*, 1939, 1, 363.

de la réaction est hétérogène; dans la région éthylénique deux raies d'intensités différentes :

1643 (2) et 1671 (8).

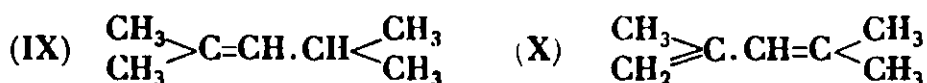
La première de ces raies correspond à une double liaison en bout de chaîne (telle que celle qui existe dans la formule VIII), la 2^e à une double liaison tertiaire (formule VII). La proportion de la forme VIII dans le mélange serait de l'ordre de 20 à 25 0/0. A l'appui de cette interprétation nous indiquerons qu'une hydrogénation partielle au nickel de Raney fait disparaître à peu près complètement la raie 1642 que nous attribuons à la double liaison en bout de chaîne.

Le mélange d'alcools se déshydrate aisément sous l'action du bromhydrate d'aniline en donnant un carbure bouillant à 93-95° dont le spectre Raman (tab. 1, col. 3) présente les 2 raies fortes :

1628 (4) 1655 (4).

Le sodammonium fixe 2 atomes d'hydrogène sur ce carbure en donnant un corps bouillant à 83-84°, dont le spectre Raman (tab. 1, col. 4) présente une seule éthylénique tertiaire à 1678.

D'après son origine ce carbure doit avoir la formule IX. Ses constantes s'identifient d'ailleurs bien avec celles données pour ce corps dans la littérature (8).



Comme on sait d'après les résultats assez nombreux obtenus par nous dans des cas semblables (9) que l'hydrogénation par le sodammonium ne touche que les doubles liaisons conjuguées et se fait uniquement en 1.4, on peut en déduire que le carbure traité était un diène de formule X et que les deux alcools constituant le mélange initial ont donné lieu à ce même carbure. Cette déduction est parfaitement en accord avec les formules VII et VIII attribuées à nos deux alcools.

Ces faits sont bien une preuve chimique de l'existence des deux corps de formules V et VI dans l'oxyde de mésityle.

b) *Hydrogénation de la fonction cétonique.* — Par la méthode générale de Pondorf (10) utilisant l'action réductrice de l'isopropylate d'aluminium, nous avons pu réduire l'oxyde de mésityle à l'état d'alcool éthylénique. Même en opérant avec un notable excès d'isopropylate nous avons obtenu un corps légèrement souillé d'oxyde de mésityle. Nous avons isolé l'alcool éthylénique en passant par l'éther borique.

Le corps est chauffé avec un notable excès de borate de butyle, d'abord à la pression ordinaire jusque vers 150° (de façon à dis-

8) MARKOVNIKOW, *Zeit.*, 1870, p. 518; 1871, p. 268. — MAIHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, 15, 328.

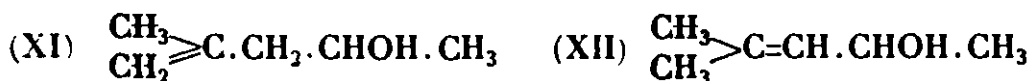
(9) Voir G. DUPONT et N. LOZAC'H, Congrès A. F. A. S., Bordeaux, 1939.

(10) PONDORF, *Z. ang. Chem.*, 1926, 39, 138.

tiller l'alcool butylique et une partie de l'oxyde de mésityle) puis sous le vide. L'éther borique cherché distille vers 130° sous 15 mm.; après saponification il donne un alcool ayant les caractéristiques suivantes : $d_{20,5}^{20} = 0,8381$; $n_D^{20,5} = 1,4308$; $R_M = 30,87$ (calc. 30,95).

Le spectre Raman de cet alcool (voir tab. 1, col. 5) possède dans la région éthylénique une raie forte de fréquence 1679.

Dans notre précédent mémoire nous avons donné le spectre du méthylpenténol XI :



correspondant à la formule XI. Le spectre que nous donnons ici distingue parfaitement du précédent ce nouvel alcool qui correspond à la formule attendue XII (méthyl-2-pentène-2-ol-4).

Mais l'existence d'une raie faible de fréquence 1649 montre que cet alcool XII n'est pas le seul constituant du produit. Elle est en accord avec la présence, dans celui-ci, d'une petite quantité de l'alcool XI c'est-à-dire, en définitive, avec celle, dans l'oxyde de mésityle initial, de l'isomère de formule VI.

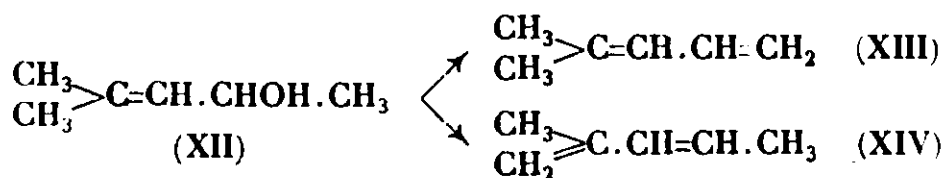
L'identité, d'ailleurs du squelette des deux isomères est établie par celle des spectres donnés par le produit d'hydrogénation de l'un ou l'autre de ces alcools à l'aide du platine.

Les deux alcools éthyléniques s'hydrogènent aisément, l'alcool XI, d'ailleurs, avec une vitesse beaucoup plus grande que XII.

Le méthyl-2-pentanol-4 ainsi obtenu possède les constantes suivantes : $d_4^{17} = 0,8206$; $n_D^{17} = 1,4138$; $R_M = 31,04$ (calc. 31,43). Il a été également obtenu par hydrogénation catalytique directe de l'oxyde de mésityle pour le nickel de Raney à 100° sous une pression de 100 k.

4. Déshydratation du méthyl-2-pentène-2-ol-4.

La déshydratation du méthyl-2-pentène-2-ol-4, obtenu comme il vient d'être dit à partir de l'oxyde de mésityle, sous l'action du bromhydrate d'aniline ne conduit pas, comme on pourrait le penser, au diène XIII, mais au méthyl-2-pentadiène-1.3 (XIV) que



nous avons obtenu d'autre part par déshydratation du méthyl-2-pentène-1-ol-4 et que nous avons pu parfaitement identifier par son spectre (tab. 1, col. 6). On doit donc admettre que la déshydratation se fait ici en 1.4 suivant un mécanisme inverse de celui de la bromuration par exemple.

TABLEAU I.

Oxyde de mésityle	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)					
349	f 2	148	f 2	145 f 1/2 ?	143	f 1	321	f 4	201	f 2	
376	an 4	315	f 4	341	f 1	306	an 4	308	f 1	361	f 1
461	an 4	331	f 4	368	f 1	519	f 2	428	f 1	450	n 3
622	an 8	399	f 1/2 ?	445	f 1	802	n 5	468	f 1	535	n 5
818	f 6	433	f 2	514	f 4	851	f 3	524	f 4	812	an 2
901	f 1	456	f 2	572	f 2	951	f 2	811	f 4	826	an 2
965	f 6	519	f 3	693	an 4	1066	f 2	840	f 2 ?	883	f 2
1071	f 5	573	f 2	789	f 2	1103	an 3	865	an 4	935	an 1
1160	an 2	595	an 8	817	f 3	1175	an 3	911	an 2	959	an 1/2
1356	an 1	687	f 2	844	f 4	1214	f 1/2	1045	an 2	1017	an 6
1381	f 6	730	f 1/2 ?	881	f 2	1304	f 2	1071	f 3	1039	f 1
1450	f 6	763	an 8	975	an 3	1356	an 3	1143	f 3	1103	an 2
1619	f 10	789	an 10	1017	an 4	1383	an 1	1199	f 1/2	1148	f 1/2
1630	f 4	817	f 4	1071	an 5	1442	b 4	1299	f 1	1215	an 2
1653	f 1	922	f 5	1182	f 1	1473		1322	f 1/2 ?	1248	f 1
1691	f 5	956	f 4	1259	f 1	1678	an 6	1355	f 1/2 ?	1277	an 2
		979	f 1/2 ?	1311	f 4			1382	an 6	1306	f 8
		1072	an 6	1346	an 5			1429	b 4, 6, 4	1333	an 1
		1118	b 4	1380	f 6			1459		1390	f 1/2
		1147		1416	f 2			1640	f 3/4	1360	an 4
		1347	f 4	1453	f 6			1679	f 8	1414	an 3
		1382	f 8	1602	f 2					1450	f 3
		1410	f 1	1628	an 10					1612	f 5
		1434	b 8-6	1655	f 10					1641	f 4
		1472									1662
		1643	f 1/2								
		1671	f 8								

Formule des corps dont les spectres sont donnés dans le tableau I :

Col. 2 : $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{COH} < \text{CH}_3$ + 20 0/0 environ de $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH} < \text{CH}_3$

Col. 3 : $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH} = \text{C} < \text{CH}_3$; Col. 4 : $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{HC} < \text{CH}_3$

Col. 5 : $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$ + 20 0/0 environ de : $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$

Col. 6 : $\text{CH}_3 > \text{C} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_3$

N° 137. — Note de laboratoire. Action de l'aniline et de ses homologues sur le jute. Coloration des sacs contenant du sulfate d'ammonium ; par Boris KADRINOV.

(2.4 1939.)

Nous avons trouvé que la coloration jaune qui se développe sur les sacs contenant du sulfate d'ammonium, était due à l'action des sels d'aniline et de ses homologues, sur des constituants du jute, autres que la cellulose, probablement la lignine.

Les sacs contenant du sulfate d'ammonium destiné à l'agriculture et préparé à partir des eaux ammoniacales de cokeries ou d'usines à gaz, se colorent souvent en jaune de nuances différentes. Cette coloration, pour différentes raisons, est préjudiciable aux producteurs de sulfate ou d'eaux ammoniacales.

Nous avons eu à déterminer la cause de cette coloration et à rechercher un moyen d'empêcher sa formation.

Les sacs employés sont en fibre de jute apprêtée. La coloration s'étend sur toute la surface du sac ou forme des taches. Elle pénètre généralement toute l'épaisseur de la fibre. Le lavage des sacs à l'eau froide ou chaude ne la fait pas disparaître ; mais une solution diluée de soude la détruit.

Le sulfate incriminé était acide, de couleur gris claire et par endroits légèrement bleue. Il était préparé à partir des eaux ammoniacales concentrées.

Essais préliminaires. — Nous avons essayé de reproduire cette coloration jaune, en mettant le sulfate en question dans de petits sacs, confectionnés par nous, avec des morceaux découpés dans un sac neuf. Au bout d'une dizaine de jours, les sacs commençaient à se colorer. Un fait attira notre attention : le fil de coton blanc, qui avait servi à coudre les sacs, n'était pas coloré.

Pour expliquer la coloration, on pouvait faire les suppositions suivantes :

1° Le sulfate contenait une ou plusieurs substances se fixant sur les fibres de jute, sur l'apprêt, ou sur les deux à la fois. Par lavages répétés à l'eau chaude savonneuse, l'apprêt fut éliminé. Le jute, désapprêté se colora au contact du sulfate. Donc, l'apprêt n'était pas indispensable au développement de la coloration ;

2° Une opinion assez répandue attribue cette coloration au sulfate d'arsenic, probablement à cause de la similitude de couleur, l'arsenic provenant de l'acide sulfurique employé.

Trois échantillons de sulfate furent préparés au laboratoire, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau I.

Sulfate préparé à partir de	Coloration des sacs
I. — SO_4H_2 pur et NH_4OH pure.....	aucune
II. — SO_4H_2 technique et NH_4OH pure.....	aucune
III. — SO_4H_2 technique et eaux ammoniacales.....	jaune

Déjà, l'essai II démontrait que l'acide sulfurique technique n'était pas la cause, laquelle se trouvait, d'après l'essai III, dans les eaux ammoniacales. Néanmoins, nous avons recherché qualitativement l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh. L'essai fut positif, mais nous ne nous sommes pas arrêté à cette explication de la coloration car, entre temps, nous avons remarqué que le papier journal, le papier de bloc-notes, le bois de sapin, mis en contact avec le sulfate, se coloraient en jaune, tandis que le papier filtre et le fil de coton blanc ne se coloraient pas. Si la coloration était due au sulfure d'arsenic, celui-ci devrait se déposer indifféremment sur toutes les fibres, alors que les observations mentionnées ci-dessus montraient que l'on se trouvait en présence d'une propriété tinctoriale d'un corps ayant une affinité préférentielle pour les constituants de jute, autres que la cellulose, probablement la lignine.

Des analyses antérieures des eaux ammoniacales concentrées nous avaient déjà indiqué la présence de phénols et de bases pyridiques, que nous avons dosés, les premiers par la méthode de A. Travers et Avenet (1), les secondes par celle de A. Travers et

Franquin (2). Ces phénols et ces bases proviennent du goudron et sont entraînés pendant la concentration des eaux ammoniacales faibles. Nous nous sommes donc demandé si la coloration n'était pas provoquée par ces composés.

Des essais synthétiques effectués avec du phénol pur et de la pyridine pure, en milieu acide, ne coloraient pas les rubans de sac que nous y avons trempés.

Mais un extrait benzénique des eaux amoniacales, traité d'abord par une solution de soude à 10 0/0, pour séparer les phénols, ensuite par une solution sulfurique à 10 0/0 pour extraire les bases, nous a permis de circonscrire la cause de la coloration dans les bases, l'essai au ruban de sac ayant été positif.

Puisque la pyridine pure ne provoquait pas la coloration, il paraissait donc qu'on devait en attribuer la cause à d'autres bases l'accompagnant. En effet, outre les bases tertiaires cycliques, la littérature signale, comme constituants basiques du goudron de cokeries, les amines primaires : aniline et homologues (3).

Un essai synthétique avec du sulfate acide d'aniline donna sur les rubans de sac une coloration jaune, identique à celle que l'on observait. Un autre essai avec la *p*-toluidine, dans les mêmes conditions, donna une nuance un peu plus foncée. Nous avons trouvé plus tard que Gerhardt (4), dès 1862, avait indiqué que la toluidine, en solution acide, colorait en jaune intense le bois de pin et la moelle de sureau. Ainsi, il était permis d'admettre que, dans le cas présent, la coloration était imputable à des bases aromatiques primaires.

Identification des bases organiques contenues dans les eaux ammoniacales concentrées.

On épuise 5 litres d'eaux ammoniacales avec 5 litres de benzène (deux agitations successives avec 2,5 l. de benzène). L'extrait, après décantation, est agité avec 1 litre d'une solution d'acide sulfurique à 10 0/0. Cette solution sulfurique est neutralisée ensuite avec de la soude à 30 0/0. Les bases libérées sont extraites avec de l'éther. On chasse celui-ci sous vide à la température ambiante (15°). Le mélange de bases obtenu est rectifié en trois fractions : 1° 100-150°; 2° 150-190° et 3° > 190°.

1. Dans la première, à odeur fortement pyridinique, on caractérise la pyridine par son picrate F. 163° (alcool). Cette fraction, acidifiée, colore le papier bloc-notes (que nous avons adopté comme papier réactif). Ceci prouve que ce n'est pas de la pyridine pure, et en effet, par une nouvelle rectification, et en isolant la fraction 110-120°, on obtient une pyridine ne colorant plus le papier.

2. La fraction 150-190° est rectifiée de nouveau et sur la partie passant entre 175-185°, on recherche l'aniline par acétylation. On ajoute de l'anhydride acétique, il y a un léger échauffement, et, au bout de quelques minutes, on observe la formation de lamelles incolores (5). On traite par le benzène, on chauffe, et, après refroidissement, les lamelles se reforment. F. 112-113° (capillaire). Cette fraction colore le papier.

La troisième fraction sera étudiée ultérieurement. Une fois la cause de la coloration connue nous avons essayé de la supprimer.

Elimination des bases.

On peut l'envisager :

1° Par un moyen physique : extraction par la benzène ou d'autres solvants. Ce traitement élimine tous les composés organiques. Sur une solution aqueuse de pyridine, nous avons fait des essais d'épuisement avec du benzol 90 et du solvant naphta. Il y a un équilibre entre les deux phases. Il faut cinq extractions pour enlever 93-95 0/0 de la pyridine, en employant pour chaque extraction 0,5 volume de benzol pour 1 volume d'eau à épuiser. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus par A. Travers et Franquin (*loc. cit.*) qui avaient employé l'éther comme solvant. Pratiquement, pour éviter la coloration des sacs, deux extractions successives sont suffisantes.

2° Par élimination de la fonction amine primaire seule, en diazotant celle-ci au moyen d'une solution de nitrite de sodium que l'on verse dans le saturateur à sulfate. Le diazobenzène, dans le cas de l'aniline, est détruit à chaud, avec formation de phénol.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TRAVERS A. et AVENET C. *R. Acad. Sc.*, 1930, 190, 875.
- (2) TRAVERS A. et FRANQUIN, *C. R. Acad. Sc.*, 1930, 191, 951.
- (3) RUNGE, *Ann. physik.*, 1834, 31, 65 et 513 ; 1834, 32, 331. — ZWILLING, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 962.
- (4) GERHARDT, *Chimie Organique*, 1862. 3, 573.
- (5) GERHARDT, *C. R. Acad. Sc.*, 1852, 34, 755.

N° 138. — Combinaison des aldéhydes et des dérivés thioamines; par L. GENEVOIS et P. CAYROL.

(6.4.1939.)

La cystéine forme, même en milieu très étendu, mais dont le pH soit supérieur à 3, une combinaison molécule à molécule avec les diverses aldéhydes. Description des propriétés de cette combinaison. Les cétones donnent une réaction du même genre, mais avec un très gros excès du corps cétonique. Le glutathion se comporte comme la cystéine, au point de vue qualitatif; quantitativement il faut un gros excès du corps aldéhydique; les cétones ne réagissent pas dans ce cas. Les thioacides non aminés en α : acide thioglycolique, acide thiomalique, ne réagissent dans ces conditions, ni avec les aldéhydes, ni avec les cétones.

1° *Réaction de la cystéine et du formol.* — Lorsqu'on mélange une solution neutre de cystéine et une solution neutre d'aldéhyde

formique, de manière à avoir un nombre égal de molécules des deux corps, on observe les phénomènes suivants, signalés par l'un de nous en 1937 :

1° Le pouvoir réducteur de la cystéine vis-à-vis du dichlorophénolindophénol, et de tous les colorants de r_H inférieur à 22, disparaît en l'espace de quelques minutes, d'autant plus vite que le milieu est plus concentré. La coloration bleue avec le réactif de Folin (acide phospho-18 tungstique) disparaît.

2° Le sel de Hg de la combinaison est soluble en milieu neutre ou acétique, alors que le sel de Hg de la cystéine est insoluble.

3° La coloration au nitroprussiate en milieu alcalin (CO_3Na_2) disparaît.

4° L'aldéhyde disparaît de la solution : on ne peut la retrouver ni par le dimédon en milieu neutre, ni par la phénylhydrazine en milieu acétique, ni par la dinitrophénylhydrazine en milieu chlorhydrique ($\text{ClH } 2 \text{ N}$).

Cette combinaison se fait encore en milieu très étendu : par mélange de volumes égaux de solutions N/1000 de cystéine et de formol ; dans ces conditions la combinaison est terminée au bout d'une demi-heure environ. Si l'on mélange des solutions de même concentration d'alanine et de formol, on ne peut mettre pratiquement aucune réaction en évidence. L'alanine ne se combine au formol qu'à condition qu'il y ait un gros excès de formol, et que la concentration en valeur absolue du formol soit de l'ordre de N/10. Leslie J. Harris, en 1929, a mis en évidence que les propriétés des combinaisons formol-aminoacides, varient d'une façon continue avec la concentration en formol du milieu (cf. Wadsworth et Pangbom (1936). Weiner et Dunn [1937]).

La vitesse de combinaison de la cystéine et du formol est fonction du p_H du milieu ; elle décroît assez vite avec le p_H ; la combinaison devient de moins en moins complète au fur et à mesure que le p_H s'abaisse. A p_H 4, la combinaison est encore complète sans qu'il y ait un excès de formol. A p_H 3, la combinaison se fait très lentement, mais elle n'est pas complète ; il subsiste toujours un peu du pouvoir réducteur de la cystéine. Au-dessous de p_H 3, la combinaison ne se fait pratiquement plus.

Le corps qui se forme par combinaison du formol et de la cystéine a des constantes de dissociation différentes de la cystéine initiale. D'après les travaux de Borsook, Ellis et Huffmann (1937), la constante de dissociation du groupe carboxyle de la cystéine est relativement élevée pour un amino-acide : le p_K de cette constante est de 8,33, alors que la valeur de la constante correspondante de l'alanine est de 9,9. (Neuberger, 1936). La constante de dissociation de la combinaison formolée est plus faible : son p_K est voisin de 7. Pour cette raison, l'acidification du milieu par addition de formol ne peut se mettre en évidence que dans une zone de p_H extrêmement étroite. Si l'on part d'une solution de cystéine neutralisée au rouge franc de la phthaléine du phénol, c'est-à-dire portée aux environs de p_H 9, aucune acidification n'apparaît ; en effet, la cystéine se trouve déjà sous forme de son sel de sodium, et il ne peut y avoir de mise en liberté d'ions acides. Par contre, si on neutralise

la cystéine au bien de bromothymol, c'est-à-dire aux environs de p_H 7,5, l'addition de formol a pour effet d'acidifier le milieu : l'indicateur vire au jaune, le p_H s'abaisse aux environs de 6 ; on constate alors qu'il faut un peu moins d'un équivalent de soude pour ramener l'acidité aux environs de p_H 7,5. L'étude détaillée de la neutralisation montre que la constante de dissociation de l'acide qui apparaît par combinaison avec le formol, lorsqu'on mélange des solutions décimales de formol et de cystéine, possède un p_K voisin de 7.

Si on traite la combinaison cystéine-formol par l'iode, soit en milieu neutre, soit en milieu acétique, tout se passe comme si la combinaison n'existait pas. L'iode oxyde immédiatement la combinaison. Si les solutions sont concentrées, N/5 en cystéine par exemple, il y a formation de cystine qui précipite, que l'on peut isoler, et que l'on peut déterminer comme cystine par la mesure de son pouvoir rotatoire. D'autre part, il y a réapparition du formol, que l'on peut précipiter quantitativement par le dimédon ou la dinitrophénylhydrazine. Si l'on est en milieu très étendu, par exemple N/1000, il n'y a plus de précipitation de cystine, l'oxydation va plus loin, car le milieu consomme 2 atomes d'iode par molécule de cystéine. Il y a encore libération de formol ; il y a sans doute formation d'un acide sulfénique correspondant à la cystéine, que nous n'avons d'ailleurs pas isolé.

La combinaison de la cystéine et du formol en milieu aqueux a par conséquent des caractères différents, une plus grande stabilité, que la combinaison formol-alanine, toutefois elle est instable vis-à-vis de l'iode en milieu neutre ou acide, ce qui n'est pas l'indice d'un corps très résistant.

En faisant évaporer doucement dans le vide des solutions équimoléculaires de cystéine et de formol, il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux définis.

La cystéine utilisée était du chlorhydrate de cystéine contenant sensiblement une molécule de ClH par molécule de cystéine. Pour amener une pareille solution à p_H 7, il faut verser une quantité de soude légèrement supérieure à celle nécessaire pour neutraliser ClH. Par addition de formol, puis évaporation de la solution dans le vide à froid, on obtient une masse pâteuse qui contient des cristaux de ClNa. En reprenant par l'alcool absolu, on dissout la combinaison cystéine-formol ; cette combinaison est d'ailleurs peu soluble dans l'alcool, dont il faut un grand volume pour épuiser la pâte. Par évaporation de l'alcool dans le vide, on récupère la combinaison cystéine-formol, sous forme d'une masse pâteuse, toujours plus ou moins jaunâtre, et hygroscopique. Cette masse subit une usion aqueuse aux environs de 65°.

Maxwell P. Schubert (1936) a préparé le composé formol-cystéine, en dissolvant 10 g. de chlorhydrate de cystéine et 6 g. d'acétate de potasse dans 10 cm³ de formol à 40 0/0 dilué dans 50 cm³ d'eau ; il obtient des aiguilles rectangulaires de composition $C_4H_7O_2NS$, de point de fusion 195° (décomposition).

2° *Réaction de la cystéine et des autres aldéhydes.* — La cystéine réagit de même façon avec les autres aldéhydes de la série grasse :

aldéhyde acétique, aldéhyde propylique, aldéhyde butylique. Les réactions suivies d'après la perte du pouvoir réducteur au dichlorophénol sont un petit peu plus lentes qu'avec le formol. En solution N/100 à p_H 7,5 la réaction est terminée pratiquement entre formol et cystéine au bout de 5 minutes. Elle n'est terminée qu'au bout de 20 minutes avec les aldéhydes de la série grasse. Les 3 aldéhydes étudiées se comportent pratiquement de la même façon.

L'acétaldol réagit déjà plus lentement que les aldéhydes grasses ; toutefois la vitesse de la réaction est encore du même ordre ; dans les conditions précédentes, il faut 30 minutes là où il en fallait 20.

L'aldéhyde benzoïque, se comporte d'une façon tout à fait différente : la réaction est beaucoup plus lente : en 30 minutes elle est à peine à moitié faite dans les conditions précédemment décrites.

Si au lieu de faire la réaction à p_H 7,5 nous poursuivons la réaction en tampon acide acétique-acétate à p_H 4,7, la différenciation entre les diverses aldéhydes se voit beaucoup mieux : le formol réagit encore quantitativement ; les autres aldéhydes grasses donnent une réaction incomplète, les 3/4 environ. L'acétaldol donne une réaction qui s'arrête à mi-chemin ; l'aldéhyde benzoïque réagit sur 1/3 des molécules. Il y a donc à ces p_H un équilibre entre l'aldéhyde et la cystéine, équilibre qui rappelle celui obtenu entre la même aldéhyde et le bisulfite au même p_H . A p_H 4,7, la combinaison cystéine-formol est stable ; si on dissout, à ce p_H , un peu de complexe solide, il ne se dissocie pas et ne libère pas de formol. La stabilité dans ce cas est liée à la molécule de formol : elle n'apparaît déjà plus avec les autres aldéhydes, dont la combinaison rappelle beaucoup plus une combinaison moléculaire dissociable, qu'une nouvelle molécule à structure définie.

M. P. Schubert (1936) a préparé les dérivés de l'aldéhyde butyrique, du chloral, de l'aldéhyde benzoïque, du furfurol, en opérant dans l'alcool à 50° : 50 cm³ d'alcool à 50 0/0, 6 cm³ d'aldéhyde butyrique, 10 g. de chlorhydrate de cystéine, 6 g. d'acétate de K : par exemple : feuillets rectangulaires C₇H₁₃O₂NS, point de fusion 167-168°, après recristallisation dans l'alcool absolu. Avec l'aldéhyde benzoïque, il obtient de longues aiguilles, C₁₀H₁₁O₂NS, point de fusion 159-160° ; avec le furfurol, dans un volume d'alcool 4 fois plus grand, il obtient C₈H₉O₃NS, point de fusion 125-126°. Schubert n'indique pas le rendement de ses réactions. En solution hydroalcoolique concentrée, on obtient donc dans tous les cas un dérivé cristallisé, anhydre, sans que l'on puisse affirmer que la réaction ait été totale dans tous les cas.

3° *Combinaison de la cystéine avec les cétones et le furfurol.* — Si l'on mélange des solutions neutres équimoléculaires et étendues, de cystéine, et d'une des cétones suivantes : acétone, dioxycétone, acide pyruvique, on ne constate aucune réaction. Il en est de même à p_H 4,7. La cystéine n'est cependant pas dépourvue de toute affinité pour les corps cétoniques. En effet, si nous augmentons la concentration en corps cétoniques, nous arrivons à faire réagir les deux corps. Si nous étudions la réaction en fonction du temps, nous constatons que la réaction est pratiquement terminée au bout d'une heure. Il y a alors un équilibre entre la cystéine et le composé

cétonique. Cet équilibre est tel que la moitié environ des molécules de cystéine ont réagi avec la cétone, lorsqu'il y a 20 molécules d'acétone pour 1 de cystéine. Si on double la concentration en acétone, les $2/3$ environ de la cystéine seulement ont réagi. Si l'on porte en abscisses les concentrations en corps cétoniques en progression géométrique, et en ordonnées les quantités de cystéine combinées, on observe pratiquement des droites, pour des chiffres allant de 4 à 40 molécules de corps cétonique par molécule de cystéine.

Il est remarquable de constater que le comportement des cétones vis-à-vis de la cystéine à p_H 7,5 rappelle le comportement des aldéhydes vis-à-vis du même corps, à p_H 4,7 : dans les deux cas il y a une réaction limitée. Nous pouvons nous demander pourquoi la réaction est limitée dans un si grand nombre de cas. Peut-être faut-il en chercher la raison dans les diverses formes de cystéine. Nous avons vu que la réaction avec le formol disparaît au-dessous de p_H 3. Or, la cystéine possède une première constante de dissociation, relative au groupe NH_2 , dont le p_K est égal à 1,71. Au-dessous de p_H 3, la cystéine existe de plus en plus sous forme de chlorhydrate de cystéine ; il est clair que ce chlorhydrate de cystéine ne réagit ni avec les aldéhydes, ni avec les cétones. Entre p_H 3 et p_H 7 la cystéine existe sous forme d'ion amphotère, comme les autres amino-acides. Au-dessus de p_H 7, la cystéine commence à exister sous forme de cystéinate alcalin, l'orme qui prédomine au-dessus de p_H 8,3. On peut se demander si ce n'est pas le cystéinate alcalin, où le groupement NH_2 est libre, et ne possède plus la charge électropositive qu'il possède dans l'ion amphotère, qui réagit avec les cétones. Cette hypothèse est assez vraisemblable, puisque nous avons vu que la combinaison cystéine-formol possède un p_K de son groupement carboxyle au moins 20 fois plus faible que le p_K de la cystéine.

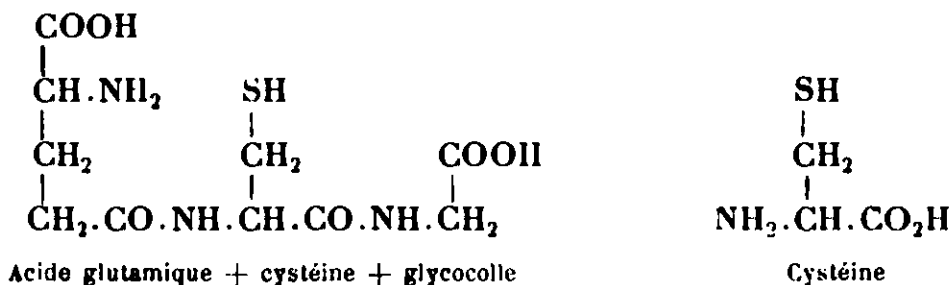
Signalons ici que le furfurole se comporte vis-à-vis de la cystéine, exactement comme une cétone : aucune réaction en milieu équimoléculaire neutre, réaction en présence d'un très grand excès du corps. Il est intéressant de rapprocher ce fait du comportement du furfurole vis-à-vis de l'iode en milieu alcalin ; le furfurole ne s'oxyde pas en acide correspondant, ainsi que le font les aldéhydes, selon la réaction de Bougault. Dans ces deux cas le furfurole se comporte comme une cétone et non comme une aldéhyde. La cystéine est donc un réactif extrêmement sensible aux différences spécifiques entre les molécules.

M. P. Schubert a préparé en solution alcoolique le complexe cystéine-acide pyruvique, cristaux minces, $C_2H_{11}O_5NS$, point de fusion, 150-151°, après cristallisation dans l'alcool et l'acide acétique.

4° Combinaison du glutathion avec les aldéhydes et les cétones. —

Le glutathion diffère considérablement de la cystéine. Dans la cystéine, nous avons un groupement NH_2 en α par rapport à un groupement acide, en β par rapport au groupe SH. Dans le glutathion, ce groupement NH_2 n'existe plus, il n'existe plus qu'un grou-

pement NH, lié par une liaison peptidique à l'acide glutamique. Voici la formule du glutathion et celle de la cystéine :



Le glutathion possède un caractère acide par le groupe carboxyle du glycolle combiné, que ne possédait pas la cystéine. Cette propriété est utilisée, on le sait en analyse pour le précipiter sous forme de sels, notamment de sels de cadmium (Binet et Weller). Vis-à-vis du formol, le glutathion se différencie considérablement de la cystéine : en milieu neutre, le glutathion ne réagit pas avec une solution équimoléculaire de formol. Le glutathion ne commence à réagir vis-à-vis du formol, que lorsqu'il y a un très grand excès de formol. La réaction est complète à p_H 7,5 lorsqu'il y a 200 molécules de formol pour 1 molécule de glutathion, le formol étant au moins normal, le glutathion N/200. Si nous passons à l'aldéhyde acétique, la réaction est encore beaucoup plus faible ; il devient impossible de bloquer la totalité du glutathion, même avec un excès de 200 fois d'aldéhyde. Si le milieu est N/10 en aldéhyde, le bioquage du glutathion est pratiquement négligeable. Les autres aldéhydes grasses se comportent de la même façon.

Les cétones : acétone, dioxycétone, acide pyruvique ne réagissent plus du tout vis-à-vis du glutathion, même pour 200 molécules de corps cétonique pour 1 molécule de glutathion.

Le caractère de combinaison limitée, vu pour la réaction entre cystéine et aldéhyde à p_H 4,7 ou cystéine et cétone à p_H 7,5, apparaîtrait encore plus nettement avec le glutathion à p_H 7,5.

Il est clair, par conséquent que dans cette réaction, où le groupe carbonyle fait disparaître vis-à-vis du dichlorophénol l'hydrogène réducteur du groupe SH, le groupe NH ou NH_2 voisin, joue un rôle fondamental. Il est clair que le groupe NH_2 réagit facilement, que le groupe NH réagit beaucoup plus difficilement. On pourrait y voir un cas d'empêchement stérique ; le rôle considérable du p_H dans ces réactions, montre qu'il faut envisager également le rôle de la charge électrique du groupement réactionnel.

5° *Thioacides non aminés, aldéhydes et cétones.* — Nous avons examiné les propriétés de l'acide thioglycolique et de l'acide thiomalique, vis-à-vis des aldéhydes et des cétones. Même pour un très gros excès de formol, 1000 molécules de formol pour une de dérivé SH, il n'y a pas de réaction, *a fortiori*, avec l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde propylique, l'acétone. L'absence de réaction dans tous ces cas démontre le rôle essentiel joué par le groupe NH en β par rapport au groupe SH. En l'absence de ce groupe, la réaction est nulle. Le groupe carbonyle qui réagit se place par conséquent

entre le groupement NH et le groupement SH. Le groupe SH, toujours dans les conditions où nous nous plaçons, concentration très faible en dérivés SH, N/100 au plus, température de 20° au plus, ne réagit pas avec le groupement carbonyle.

Il résulte de ces propriétés assez bien définies, des applications analytiques intéressantes. Par addition d'un gros excès de formol dans un milieu bicarbonaté, on fera disparaître spécifiquement le pouvoir réducteur dû aux thioamino-acides, cystéine et glutathion. En mettant une petite quantité de formol, pas très supérieure à N/100, d'une manière générale à la quantité de cystéine que l'on soupçonne dans le milieu; on fera disparaître le pouvoir réducteur de la cystéine seule. Enfin, en ajoutant, comme Rapkine l'a proposé en 1936, un excès de broinacétate à p_H 7,5 dans le milieu, et chauffant à 40° pendant 30 minutes, on bloque la totalité des groupes SH, ainsi que N. Hellström l'a montré dès 1931.

M. P. Schubert (1936) a décrit les complexes de l'anilide de l'acide thioglycolique avec le formol, l'aldéhyde butyrique, le chloral, l'acide pyruvique, la quinone et l'isatine, obtenus cristallisés à partir de solutions alcooliques concentrées des substances mères; il n'a pu obtenir de composé défini avec l'acétone, l'acétophénone, le benzile et le diacétyle; il est muet sur les complexes possibles de l'acide thioglycolique lui-même, ce qui laisse supposer qu'il n'a pu les obtenir. Les complexes obtenus avec l'anilide :



rappellent ceux obtenus avec le glutathion : même groupe NH en β , par rapport au groupe SH; cependant, Schubert donne aux dérivés de la tbiolacétanilide la formule :

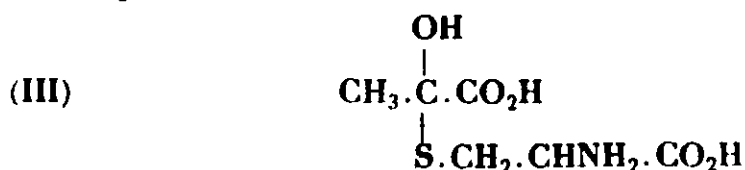


et aux dérivés de la cystéine la formule cyclique :



La formule (I) se justifie par la formule brute des dérivés cristallisés, et par l'obtention facile à froid, dans un mélange de pyridine et d'anhydride acétique, de dérivés acétylés; la formule (II) se justifie par la formule brute des dérivés cristallisés. Cependant, le dérivé cristallisé formé avec cystéine et benzaldéhyde, mis en solution bicarbonatée, se détruit rapidement à froid sous l'action de CH_2ICO_2Ma , ou de la phénylhydrazine en milieu acétique, ce qui est un peu étrange pour un composé cyclique.

Le dérivé formé par l'union de l'acide pyruvique et de la cystéine aurait pour formule :



La formule brute du dérivé cristallisé est en effet $C_6H_{11}O_5NS$; ce dérivé donne, à froid, avec l'anhydride acétique mélangé à de l'acide acétique glacial et de la pyridine sèche, un diacétate cristallisé soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, $C_{10}H_{15}O_7NS$, fondant à 201-202°.

Les formules du type (I) et (III) n'expliquent pas pourquoi les acides thiols non aminés ne réagissent pas ; les formules du type (II) n'expliquent pas l'extrême labilité des dérivés correspondants vis-à-vis de l'iode, ou dans le cas de l'aldéhyde benzoïque. Pour ces raisons, nous n'avons pas voulu écrire des formules pour représenter les phénomènes observés par nous en milieu aqueux, à des concentrations des corps réagissant allant de M/100 à M/1000, à des pH variés, conditions bien différentes de celles des expériences de M. P. Schubert.

BIBLIOGRAPHIE.

BINET (L.) et WELLER (G.), Le Glutathion, Paris, Hermann et C^{ie}, 1937.
BORSOOK, ELLIS et HUFFMANN, Sulfhydryl Oxidation-Reduction Potential derived from thermal Data, *J. biol. Chem.*, 1937, 117, 281.

HARRIS Leslie J., Titration of Aminoacids with Formaldehyde, *Proc Roy. Soc. London, B*, 1923, 95, 500 ; 1924, 97, 364 ; 1929, 104, 412.

HELLSTROM (Nils), Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe, *Z. phys. Chem.*, A, 1931, 157, 242.

NEUBURGER (Albert), Dissociation constants and structures of glutamic Acid and its ester, *Biochem. J.*, 1936, 30, 2035.

LEVY (Milton), Equilibria of the Formol Titration, *J. biol. Chem.*, 1932 99, 767.

RAPKINE (Louis), Sur les processus chimiques en cours de la division cellulaire. II. Nature et cinétique de la réaction entre les groupements SH et l'acide monoiodacétique, *Journal de Chimie Physique*, 1936, 33, 493.

SCHUBERT, Compounds of thiols Acids with Aldehydes, *J. biol. Chem.*, 1936, 114, 141.

WADSWORTH (A.) et PANOBORN (M. C.), The reaction of formaldehyde with Amino-acids, *J. biol. Chem.*, 1936, 116, 423.

WEINER (J. G.) et DUNN (M. S.), Recherches quantitatives sur les amino-acides et les peptides. III. Constantes de dissociation apparentes en solution aqueuse formolée, *J. biol. Chem.*, 1937, 117, 381-389.

GENEVOIS, Dosage des substances réductrices des tissus vivants. *Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 3 juin 1937.

N° 139. — Sur les spectres Raman de quelques oximes ; par M^{lle} Dinah BIQUARD.

(6.4.1939.)

L'auteur étudie les spectres Raman de quelques oximes et plus particulièrement de celles de l'acétophénone et de la diméthylbutyl-acétophénone à l'état de poudre cristalline.

Pour ces deux dernières substances, on note une différence importante dans l'intensité des raies Raman, l'intensité des raies correspondant à l'oxime de la diméthylbutylacétophénone étant beaucoup plus faible que celle des raies relatives à l'oxime de l'acétophénone.

Au cours de recherches entreprises par M^{me} Ramart et ses collaborateurs (1) sur l'absorption dans l'ultraviolet des oximes, tant en solution qu'à l'état solide, ces auteurs ont observé généralement de grandes différences entre l'absorption des oximes suivant leur degré de substitution en α , en particulier entre l'absorption des oximes des monoalcoyl- et des trialcoylacétophénones, l'absorption de tous les termes, pour un degré de substitution donné, étant comparable aux erreurs d'expériences près.

Des études faites dans l'infrarouge (2) sur les mêmes substances ont conduit à des constatations analogues.

Etant donnés ces résultats, il était intéressant de comparer les spectres Raman d'oximes appartenant, au point de vue absorption, à ces deux groupes. J'ai ainsi étudié les oximes de l'acétophénone (forme « absorbante » au point de vue absorption dans l'ultraviolet) et de la diméthylbutylacétophénone (forme « transparente » au point de vue absorption dans l'ultraviolet).

Afin d'étudier l'influence du reste de la molécule sur la fréquence Raman caractéristique de la liaison C=N, j'ai fait les spectres Raman de l' α -benzaldoxime et des oximes de la méthylpropylcétone, de la méthylisopropylcétone et de la propione; certaines de ces oximes avaient déjà été étudiées (3).

L'oxime de l'acétophénone a été étudiée à l'état fondu et à l'état de poudre cristalline. L'oxime de la diméthylbutylacétophénone n'a été étudiée qu'à l'état de poudre; en effet, je n'ai pu obtenir le spectre Raman de ce produit à l'état fondu car, par suite de son point de fusion élevé (132°), il n'a pu supporter, sans décomposition, cette température le temps nécessaire pour l'obtention du cliché.

L'étude comparative de ces deux oximes a donc été faite à l'état de poudre cristalline. J'ai pu noter des différences très importantes entre ces substances, tant en ce qui concerne les temps de pose

- X 1° 0,16 g. d'iode dans 100 cm³ de CCl₄.
2° 0,48 g. de CrO₄K₂ dans 1.000 cm³ d'eau.

l'autre avec les filtres complémentaires :

- 1° 1,8 g. d'iode dans 100 cm³ de CCl₄.
2° 315 g. de NO₃Na dans 1.000 cm³ d'eau.

Dans le cas de l'oxime de l'acétophénone, je n'ai pu obtenir que le cliché correspondant à l'excitation par la raie 4358 Å (système de filtres à l'iode et au CrO₄K₂), dans l'autre cas la substance se décomposant sous le rayonnement au cours de l'obtention du cliché. nécessaires pour obtenir les clichés qu'en ce qui a rapport à leurs stabilités vis-à-vis du rayonnement de la source lumineuse utilisée.

(1) M^{me} RAMART et GHUMEZ, *C. R.*, 1932, 195, 959; *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, 53, 753. — M^{me} RAMART et BRUZEAU, *Bull. Soc. Chim.* 1933, 53, 135. — M^{me} RAMART et J. HOCH, *C. R.*, 1935, 201, 1387. — M^{me} GUILMART, *C. R.*, 1939, 208, 574.

(2) M. et R. FREYMAN, *C. R.*, 1936, 202, 312.

(3) BONINO et MANZONI-ANSIDEI, *Mem. Accad. Italia Fis.*, 1933, 4, 769; *Z. Physik. Chem.*, 1933, 22 B, 169. — MILONE, *Gazz. Chim. Italiana*, 1937, 67, 527.

Pour chacun de ces produits j'ai fait deux clichés (4), l'un avec les filtres complémentaires : X

Tandis que l'acétophénone-oxime s'altère aisément sous l'influence du rayonnement lumineux, l'oxime de la diméthylbutylacétophénone supporte sans décomposition des poses très prolongées.

J'ai pu noter que les raies correspondant au spectre Raman de l'oxime de la diméthylbutylacétophénone possèdent une intensité beaucoup plus faible, même en posant bien plus longtemps que pour l'oxime de l'acétophénone.

A titre indicatif, on trouvera ci-dessous les temps de pose utilisés et les observations faites lors de l'obtention des clichés.

Substances en poudre	Filtres	Temps de pose	Stabilité
Oxime de l'acétophénone.....	1 dans CCl_4 NO_2Na	4 jours	Instable
Oxime de la diméthylbutylacétophénone	1 dans CCl_4 NO_2Na	10 jours	stable
Oxime de l'acétophénone	1 dans CCl_4 CrO_4K_2	65 heures	début de décomposition
Oxime de la diméthylbutylacétophénone.....	1 dans CCl_4 CrO_4K_2	212 heures	stable

En ce qui concerne la valeur de la fréquence de la liaison $\text{C}=\text{N}$ pour ces deux substances à l'état de poudre, on ne note pas de différence très sensible.

Oxime de l'acétophénone en poudre $\nu = 1639 \text{ cm}^{-1}$
Oxime de la diméthylbutylacétophénone en poudre $\nu = 1641 \text{ cm}^{-1}$

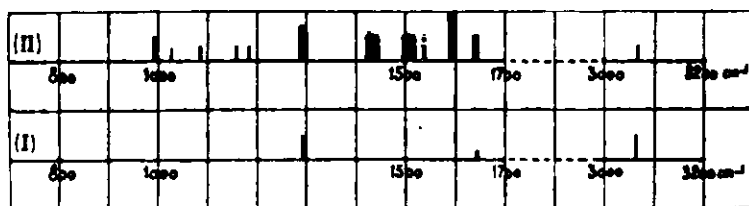


Fig. 1.

I. Oxime de la diméthylbutylacétophénone en poudre ; II. Oxime de l'acétophénone en poudre.

Sur la figure i sont représentés les spectres schématisés de ces deux oximes à l'état de poudre cristalline. Ces spectres ont été réalisés dans des conditions tout à fait semblables avec le système de filtres complémentaires ; solution diluée d'iode et solution de CrO_4K_2 . Seuls les temps de pose diffèrent, ils ont été respectivement de 65 heures pour l'oxime de l'acétophénone et de 212 heures pour l'oxime de la diméthylbutylacétophénone.

Le spectre Raman de l'oxime de l'acétophénone fondue a été réalisé à la température de 76° , celui de l' α -benzaldoxime (P. F. 33°) à la température de 57° ; pour les oximes de la méthylpropylcétone, de la méthylisopropylcétone et de la propione, qui sont liquides à la température ordinaire, j'ai opéré sans les chauffer. Pour tous ces produits, deux clichés ont été obtenus, l'un sans filtre donnant l'excitation par les raies 4046 et 4358 Å du mercure, l'autre avec un

(4) D. BIQUARD, C. R., 1958, 206, 1824 ; 1958, 207, 352.

filtre Noviol A de Pyrex qui laisse passer la raie excitatrice 4358 Å et absorbe complètement la raie 4046 Å.

Substances	Fréquences de C=N
Oxime de la diméthylbutylacétophénone <i>en poudre</i>	1641 cm ⁻¹
Oxime de l'acétophénone <i>en poudre</i>	1639
Oxime de l'acétophénone <i>fondue</i> (76°)	1635
Oxime du benzaldéhyde <i>fondue</i> (37°)	1629
Oxime de la méthylpropylcétone.....	1608
Oxime de la méthylisopropylcétone.....	1659
Oxime de la propione.....	1662

Sur la figure 2 sont représentés les spectres schématisés des oximes étudiées à l'état liquide.

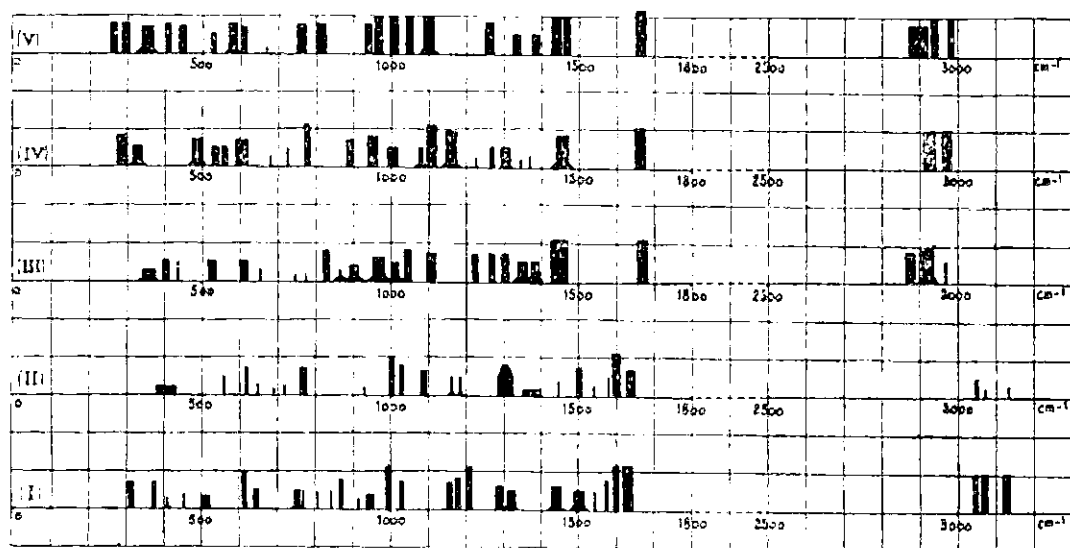


Fig. 2.

I. α -benzaldehyde oxime fondue; II. Oxime de l'acétophénone fondue; III. Oxime de la méthylpropylcétone; IV. Oxime de la méthylisopropylcétone; V. Oxime de la propione.

Si nous comparons les spectres Raman obtenus pour l'oxime de l'acétophénone fondue et pulvérisée, nous pouvons constater que pour les fréquences comprises entre 1000 et 1700 cm⁻¹ (seule région où nous ayons pu obtenir les raies Raman correspondant à cette oxime à l'état solide), presque toutes les raies se retrouvent dans les deux cas et avec des intensités relatives semblables.

En résumé, le comportement différent des oximes de l'acétophénone et de la diméthylbutylacétophénone au point de vue des spectres Raman vient confirmer les observations qui avaient été faites précédemment, aussi bien par des mesures d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge que par des études chimiques.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 140. — Sur l'autoxydation des composés sulfurés organiques ; par M. Marcel DELÉPINE.

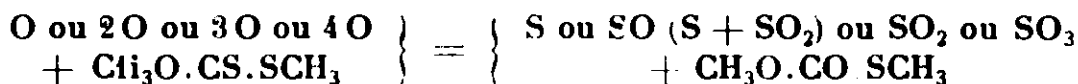
(8.4.1939.)

Examen des tubes scellés préparés en 1912 et contenant divers composés sulfurés avec de l'oxygène ou de l'air. Ni l'oxygène, ni la matière sulfurée n'avaient disparu totalement.

En 1922, sous le même titre, j'ai publié au *Bulletin* un travail dans lequel j'ai appelé l'attention sur la propriété que possèdent certains composés sulfurés, à soufre doublement lié, de s'autoxyder à l'air avec fumées et luminescence, mais avec cette singularité que l'autoxydation n'intéresse qu'une partie de la matière organique. J'ai traduit finalement l'opinion qu'on peut se faire de ce phénomène en disant que l'autoxydation s'arrête d'elle-même, bien que spontanée à son origine, dès que la matière organique a développé une certaine tension de vapeur dans le mélange gazeux, cette tension de vapeur étant inférieure à la tension de saturation. Tout se passe alors comme si la matière organique était son propre antioxygène (1).

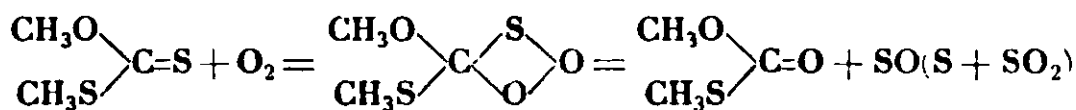
Nombre d'expériences avaient été faites de 1910 à 1912 ; en 1922, j'avais rapporté que des tubes scellés préparés 10 ans auparavant avaient bien montré la permanence de l'arrêt de l'autoxydation, puisque dans ceux où l'on avait enfermé de l'air et la substance sulfurée, on avait retrouvé la proportion d'oxygène de l'air presque inchangée.

Possédant encore quelques-uns de ces tubes préparés il y a plus de 26 ans, il m'a semblé qu'il serait intéressant de voir ce qu'en était devenu le contenu ; ils avaient été soumis dans l'intervalle à bien des déplacements, tant à la Faculté de Pharmacie que dans les locaux du Collège de France et exposés aux variations de la température ambiante : ils avaient toujours été maintenus dans des armoires non vitrées ; comme à l'origine je n'avais certainement pas prévu de les ouvrir un jour, leur contenu était assez disparate. Les uns avaient été remplis d'oxygène, les autres d'air ; leur capacité était voisine de 30 cm³ ; sauf dans un d'entre eux, la dose de matière organique était de l'ordre de 0,1 cm³. Cette proportion avait été choisie au début pour les raisons suivantes. Soit le corps CH₃O.CS.S.CH₃. La consommation d'oxygène peut être de 1 ou 2, ou 3, ou 4 atomes suivant que l'on attend les réactions :



Dans ces conditions, 0,134 g. de substance (0,001 mol.) consommeraient de 11,2 à 44,8 cm³ d'oxygène, mais le chiffre 22,4 cm³ semble le plus probable, comme correspondant à la réaction :

(1) *Bull. Soc. Chim.* (4), 1922, 31, 762.



Comme on avait employé 0,11 g. en moyenne, on voit que dans le cas d'oxygène pur le tube contenait assez de ce gaz pour transformer toute la matière sulfurée. Au contraire, dans les tubes à air qui contenaient environ 6 cm³ d'oxygène, il y avait assez de matière organique pour consommer tout l'oxygène.

L'ouverture des tubes a montré que les réactions ne s'étaient achevées ni dans un sens, ni dans l'autre, confirmant ainsi globalement les résultats déjà annoncés en 1922, à savoir que l'autoxydation commencée spontanément s'arrête non moins spontanément, bien qu'il s'agisse d'une réaction qui n'est sûrement pas réversible. Au surplus, voici les détails.

Tubes à oxygène. — Ce sont les moins intéressants.

CS(OCH₃)(SCH)₃, soit C₃H₆OS₂. Subs. 0,112 g. Pas de soufre déposé dans le tube. Ascension légère du mercure à l'ouverture. Vérification que le gaz enfermé est bien de l'oxygène. L'absorption d'oxygène peut avoir été de l'ordre de 3 cm³ en 26 ans. Le contenu du tube exposé à l'air fume excessivement fort et luit à l'obscurité.

CH₃.CS.OC₂H₅. *Thione-acétate d'éthyle*, C₄H₈OS. — Subs. 0,117 g. Le tube contenait plusieurs beaux cristaux de soufre. Ascension nette du mercure à l'ouverture ; absorption évaluée à 8 cm³ d'oxygène environ. Comme le laisse prévoir cette proportion, il restait de la substance non oxydée ; l'odeur piquante du thione-acétate d'éthyle persistait ; le contenu du tube fumait nettement à l'air, et a formé un nuage opaque en présence d'ammoniacale. Après cette oxydation ammoniacale, l'odeur d'acétate d'éthyle fut nettement perçue.

S : P(OCH₃)₃. *Thione-phosphate de méthyle* C₃H₉O₃SP. — Subst. 0,115 g. Pas de cristaux de soufre. A l'ouverture, surpression nette ; le contenu fumait encore un peu à l'air. Une partie du gaz fut employée à vérifier qu'il restait bien de l'oxygène. Une autre partie, au contact d'une allumette a détoné sec ; il est probable qu'il avait dû se former de l'oxyde de méthyle (d'où la surpression), par suite d'une réaction possible, telle que :



mais ce n'est qu'une hypothèse.

S : PCl₃. — Subst. 0,224 g. Pas de soufre déposé ; absorption à peine sensible. Le contenu fumait à l'air.

Tubes à air. — L'air enfermé contenant 21 0/0 d'oxygène, il y avait à examiner à quel point cette proportion avait pu décroître.

CH₃.CS.OC₂H₅. *Thione acétate d'éthyle* C₄H₈OS, 0,115 g. Un beau cristal de soufre Absorption nette à l'ouverture. L'oxygène était descendu à 13,8 0/0 ; le tube contenait 30 cm³ d'air, il n'avait donc été absorbé que 2 cm³ environ d'oxygène. Le contenu fumait à l'air.

(CH₃)₂N.CS.OCH₃. *Diméthyl-thione-carbamate de méthyle*

C_4H_9ONS . Subst. 0.022 g. Pas de cristaux de soufre. Très légère absorption. L'oxygène était encore au taux de 18,6 0/0. Le contenu avait toujours l'odeur de la substance primitive et fumait à l'air. Cette expérience montre que malgré la petite quantité de matière initiale, il en subsistait encore après 26 ans, alors que l'oxygène avait été lui aussi à peine entamé.

$Cl.CS.OCH_3$. *Chloro-thione-formiate de méthyle* C_2H_3OSCl . Subst. 0,137 g. Pas de cristaux de soufre. Légère surpression à l'ouverture du tube. Alors que pour les autres cas, la potasse ne diminuait pas le volume du gaz, ici il y a eu une légère absorption qui s'est accentuée en utilisant de la potasse alcoolique. C'est qu'en effet, par suite d'une décomposition spontanée il peut se former $COS + ClCH_3$; ces gaz sont absorbés par l'alcool et la potasse (environ 15 0/0); le gaz résiduel après avoir été lavé avec un peu d'eau contenait encore 15,5 0/0 d'oxygène. Le contenu des tubes donna encore de légères fumées.

N° 141. — Sur l'obtention chimique du molybdène; par Raymond LAUTIE.

(10.4.1939.)

On obtient du molybdène suffisamment pur en réduisant le bioxyde de molybdène ou mieux le bisulfure de molybdène par le calcium.

La matière première utilisée est de l'anhydride molybdique très pur, obtenu par la méthode classique habituelle, à partir de minerais portugais que je dois à l'amabilité de M. l'Ingénieur en chef des Mines Estival.

Le trioxyde de molybdène est réduit par l'hydrogène à 400°, en bioxyde molybdique ou mieux transformé par l'hydrogène sulfuré ou par le soufre en bisulfure molybdique, c'est-à-dire en molybdénite artificielle.

La réduction de ces deux corps en molybdène peut être faite chimiquement de plusieurs façons pratiques :

Par l'hydrogène au-dessus de 600° Guichard (1), par l'ammoniac Lautié (2), par divers gaz tels que l'oxyde de carbone et les carbures d'hydrogène, par le charbon de sucre Moissan (3), par l'aluminium Goldschmidt (4), par la poudre de zinc (Zirkon G. W.). Sauf dans le cas de l'hydrogène et de l'ammoniac, on n'obtient pas du molybdène suffisamment pur. Ce métal est souillé tantôt de carbures, tantôt du corps réducteur et des impuretés contenues dans celui-ci, et ce malgré de nombreux lavages acides et basiques.

J'ai essayé la réduction du sulfure molybdique bien sec, par le magnésium. L'attaque se fait sans difficulté. Les résultats sont meilleurs qu'en partant du bioxyde ou surtout de l'anhydride mo-

lybdique trop volatil. Je mélange aussi intimement que possible le bisulfure desséché à de menus déchets de magnésium et j'étale longuement cette poudre grossière dans une nacelle en silice. L'air et l'eau sont soigneusement éliminés des réactifs et de l'appareil. L'atmosphère est un gaz inerte, au besoin réducteur. Le chauffage est lent et progressif. La réaction achevée et le produit ramené à la température ordinaire, ce dernier est attaqué par une solution tiède d'acide chlorhydrique afin de dissoudre tout le magnésium, puis lavé abondamment et séché à l'abri de l'air. On a ainsi du molybdène dont la pureté oscille entre 98 et 99 0/0, pulvérulent et noir, de densité assez variable, toujours inférieure à la normal (10,28), et qui descend parfois jusqu'à 9.

Il est commode de remplacer dans la réaction précédente, le magnésium par un alcalin ou par un alcalinoterreux. Dans ces deux cas, je me suis arrêté au choix du sodium ou mieux du calcium entré récemment dans la pratique industrielle courante. Pour les mêmes raisons de volatilité et par conséquent de rendement que plus haut, je pars encore non pas de l'anhydride molybdique mais du bioxyde de molybdène ou plutôt de la molybdénite artificielle ou naturelle que j'étale dans une nacelle au voisinage immédiat du sodium ou de calcium. L'appareil et le bisulfure sont préalablement privés minutieusement d'eau, d'azote et d'oxygène, donc d'air. L'atmosphère est un gaz inerte, au besoin réducteur. Il est certain que l'argon conviendrait bien. On peut aussi faire le vide. De telles précautions permettent d'atteindre le meilleur rendement chimique possible. Le chauffage est conduit lentement, graduellement, surtout dans le cas plus délicat du sodium, et surveillé au cours de la réaction qu'il amorce afin d'éviter une vivacité exagérée. En effet, elle est très exothermique, la chaleur de formation du sulfure de calcium ou de sodium surpassant celle du bisulfure de molybdène.

Après refroidissement, le produit solide est repris par l'alcool absolu puis par l'eau tiède, au besoin même légèrement chlorhydrique. Ainsi sont éliminés le sulfure de calcium soluble et le léger excès de calcium. Mêmes remarques dans le cas du sodium.

La poudre fine insoluble recueillie est du molybdène pratique-pur (plus de 99,6 0/0) d'aspect noirâtre, de densité voisine de 10. A remarquer que la réduction est en général plus facile à conduire avec le calcium qu'avec le sodium dont la volatilité est nettement supérieure. De plus l'emploi de l'alcalinoterreux paraît conduire à un procédé plus économique que celui à l'alcalin. Il est certain que les autres métaux alcalins ou alcalinoterreux doivent fournir des résultats analogues.

Avec le carbure de calcium pour remplacer le calcium, dans l'ensemble, l'opération est moins satisfaisante. En effet, si le réactif est plus économique et plus commode à manipuler, il n'a pas en général, une pureté suffisante et des carbures de molybdène se forme, de sorte que le molybdène produit n'est pas toujours acceptable pour certaines industries comme celle des filaments de lampe. La méthode au calcium s'applique aux sulfures de chrome, de tungstène et de vanadium.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GUICHARD, *An. Chem. phys.*, 1901, **23**, 507.
- (2) LAUTIK, Thèse, 1933, p. 48 et 127.
- (3) MOISSAN, *C. R.*, 1893, **116**, 1225.
- (4) BILTZ et GASTNER, *Ber.*, 1906, **39**, 3370.

(Institut chimique de Montpellier.)

**N° 142. — Sur l'électroanalyse rapide du cuivre ;
par M. GELOSO.**

(11.4.1939.)

Dans un précédent mémoire (1) nous avons étudié le mécanisme du dépôt électrolytique du cuivre en présence d'ions ferriques. Des résultats acquis il ressort qu'il est très difficile d'obtenir, dans ces conditions, un dépôt analytique de cuivre, c'est-à-dire un dépôt complet, sans surcharges et adhérent.

Les ions Fe^{+++} déplacent, en effet, le métal déposé tout en se réduisant. La vitesse de cette réaction augmente avec la concentration initiale en ions ferriques. De plus, la dissolution est catalysée par la présence de l'acide nitrique et des ions ferreux. Enfin, la température de l'électrolyte, son agitation, ont à cet égard une influence considérable.

Du point de vue analytique, l'action de ces deux derniers facteurs se déduit de l'étude qui en a été faite dans le mémoire précédent. Si, au cours de l'électrolyse, on suit, en effet, les variations du potentiel cathodique en fonction des intensités qui traversent le bain, on observe des courbes formées de trois ondes successives.

La première correspond à la réduction des ions Fe^{+++} ; la seconde au dépôt du cuivre; la troisième au dégagement d'hydrogène.

Chacune de ces ondes est séparée par un palier où la densité du courant varie peu et dont l'ordonnée dépend des conditions expérimentales, en particulier, de l'agitation de la solution et de sa température.

Admettons, pour simplifier, que ces conditions se rapprochent de celles décrites dans la précédente étude et qu'on opère en milieu sulfo-nitrique. Supposons que la température soit de 30°, l'intensité 1 Amp. Si l'agitation correspond à 200 tours-minute, l'onde de du fer est largement dépassée. Le point représentatif est en M sur le diagramme schématique (*fig. 1*), tracé en faisant abstraction de toute polarisation chimique. Ce point M se trouvant sur l'onde de réduction du cuivre, la cathode se recouvre de métal.

Supposons maintenant que, par suite de variations du secteur le moteur s'emballe, que sa vitesse de rotation devienne double par

(1) Recherches potentiométriques sur le dépôt cathodique du cuivre en présence de sels de fer. M. GELOSO et P. DESCHAMPS, *Bull. So. Chim.* 1939, 1100.

exemple. La hauteur du palier B C passe alors de la valeur 0,70 Amp. à 1,35 Amp. (B' C'). Si l'intensité est restée la même, le point M est rejeté en M' sur l'onde A B'. Le potentiel cathodique, imposé par une nouvelle réduction d'ions Fe^{+++} fait alors un bond de 0,5 volts environ vers les potentiels positifs et prend des valeurs nettement supérieures à celles de dépôt du cuivre. Dans ces conditions le métal repasse en solution.

Pour le déposer à nouveau, il faut abaisser le potentiel cathodique, soit en réduisant la vitesse d'agitation, soit en augmentant suffisamment la densité du courant.

Un raisonnement identique mettrait en évidence l'influence de la température. A 30° et pour une vitesse de rotation constante, d'environ 400 tours-minute, une intensité légèrement supérieure à 1 Amp. serait suffisante pour déposer tout le cuivre. Mais sous l'effet d'une élévation de température, qui peut être due simplement à l'échauffement du bain par effet Joule, le potentiel cathodique se trouve subitement reporté vers des valeurs plus positives et le cuivre se dissout. Pour un gain de 2° seulement il faudrait augmenter l'intensité de 0,2 Amp. environ, pour déposer le métal. Pour une élévation de température de 10°, l'intensité nécessaire deviendrait supérieure à 1 5 Amp.

Enfin il ne faut pas oublier qu'à température et agitation constantes, le temps agit en faveur de la dissolution du métal. La vitesse de dissolution, d'abord faible — au moins à température ordinaire — augmente rapidement avec la durée de l'opération. Cet accroissement de vitesse est probablement dû à une catalyse par les ions ferreux produits à la cathode. La tendance à la dissolution finit par l'emporter sur la décharge des cations et le métal se dissout.

* * *

Dans la pratique courante de l'électroanalyse, il est rare que l'on puisse régler avec précision la température et l'agitation. Il semble, au premier abord, qu'on pourrait éviter l'action de ces deux facteurs en opérant, dès le début, à densité de courant élevée. Mais ce procédé est toujours à éviter en analyse électrolytique. Une forte intensité augmente la polarisation; le dépôt métallique est accompagné de dégagement d'hydrogène et, non seulement le métal est peu adhérent mais il est souvent surchargé.

Pour effectuer l'analyse du cuivre en toute sécurité, il convient donc d'éviter l'action des ions ferriques.

Deux méthodes ont été proposées.

D'après Lassieur (2), en supprimant l'acide nitrique tout le métal se dépose mais il présente une surcharge appréciable. Il suffit alors de le redissoudre dans un mélange sulfonitrique et de recommencer l'électrolyse pour obtenir des résultats exacts.

Fife et Torrance (3), opérant en présence de sulfate d'hydrazine,

(2) LASSIEUR, Electro-Analyse rapide, *Les Presses Universitaires de France*, p. 100.

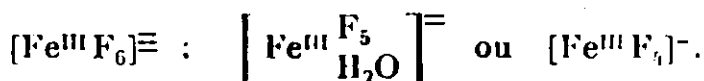
(3) FIFE et TORRANCE, *The Analyst*, 1937, 62, 29.

les compartiments électrolytiques étant séparés suivant la méthode de Sand.

Leurs résultats sont excellents à la condition que le fer reste tout entier à l'état ferreux. Les auteurs dosent ainsi de très petites quantités de cuivre (de l'ordre de quelques mg.) en présence de 5 à 10 g. de fer.

Nous avons cherché à nous rapprocher des conditions habituelles de l'électroanalyse rapide, sans être astreint à séparer les compartiments, sans être dans l'obligation de recourir à une double électrolyse.

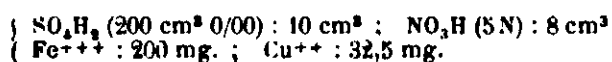
Dans ce but il a semblé convenable d'engager le fer en un complexe assez stable pour qu'il ne soit pas détruit en cours d'opération. Les fluorures alcalins répondent à ces conditions. Ils forment avec le fer, en milieu acide des anions fluoro-ferriques tels que :



et les réactifs les plus sensibles des ions ferriques — le thiocyanate d'ammonium par exemple — sont sans action sur la solution. Ce procédé permet en outre l'usage d'oxydants, comme l'acide nitrique ou un persulfate alcalin, qui dépolarisant la cathode, évitent en particulier la production d'oxyde cuivreux, toujours à craindre.

Comme dans les études précédentes, nous avons enregistré, au cours de ces recherches, les courbes potentiel-courant. L'onde correspondant à la réduction du fer disparaît entièrement comme s'il n'existait en solution aucune trace d'ions ferriques; l'intensité ne commence à croître que pour le potentiel de dépôt du cuivre.

L'électrolyte, dont le volume total était 200 cm³, avait la composition suivante :



Après avoir ajouté une goutte de thiocyanate on y versait, jusqu'à coloration et souvent même en excès, une solution de fluorure de sodium saturée ou de fluorure de potassium à 10 0/0.

L'électrolyse était conduite à température ordinaire et sous agitation. Les résultats obtenus ont toujours indiqué une surcharge notable du métal de l'ordre de quelques mg.

D'ailleurs, les courbes montrent que le potentiel de dépôt du cuivre devient plus négatif en présence de fluorure. Alors que son potentiel de *repos* est en général de l'ordre de — 50 mV. par rapport à l'électrode au calomel, il est en solution fluorée assez mal défini, mais on peut cependant lui assigner une valeur voisine de — 300 mV.

De plus, l'onde correspondant au dépôt métallique ne se redresse que peu à peu. Elle s'étale sur une longueur de près de 400 mV., se superposant ainsi à celle du dégagement d'hydrogène. Ceci explique bien les surcharges obtenues.

Il convient, dans ces conditions, de diminuer le μ_{H} de la solution,

de façon à rejeter le dégagement d'hydrogène vers des potentiels plus négatifs et permettre ainsi une séparation.

On peut y parvenir en opérant en milieu acétique. A cet effet, on ajoute aux solutions acides 25 g. d'acétate d'ammonium. Le p_H devient alors 5,1 et un calcul facile montre que le dégagement gazeux ne doit plus se produire qu'aux environs de — 600 mv. au lieu de — 300 en milieu sulfonitrique.

Pour étudier systématiquement l'influence des différents réactifs introduits en solution, nous avons repris les essais précédents en éliminant successivement les composants susceptibles d'agir et avons tracé dans chaque cas les courbes potentiel-courant.

Ces recherches sont résumées ci-dessous :

Séries	A	B	C	D	E	F	G
Cu ⁺⁺	Présence			P	P	P	P
Fe ⁺⁺⁺						P	P
Fluorure			P		P	P	P
Acétate		P	P	P	P		P
SO ₄ H	P	P	P	P	P	P	P
NO ₃ H	P	P	P	P	P	P	P

A) Indique les potentiels de dépôt du cuivre et de dégagement d'hydrogène en milieu acide.

B) L'influence du p_H sur le potentiel de dégagement de l'hydrogène.

C) L'influence du fluorure sur le potentiel de dégagement de l'hydrogène.

D) Le potentiel de dépôt du cuivre et de dégagement de l'hydrogène en présence d'acétate et en milieu faiblement acide.

E) L'influence du fluorure sur le potentiel de dépôt du cuivre.

F) L'influence de l'acétate sur le potentiel de dépôt du cuivre.

Résultats.

	Potentiels de dépôt du cuivre (mV)	Potentiels de dégagement de l'hydrogène (mV)	Longueur du palier BC (mV)
A)	— 100 à — 150 environ	— 300	150
B)		— 700	
C)		— 700	
D)	— 300 à — 600 environ	— 700	100 (?)
E)	— 350 à — 650 environ	— 700	50 (?)
F)	Le dépôt du cuivre débute vers — 300 mV. remonte aux environs de — 200 mV. et rejoint le potentiel de dégagement gazeux sans qu'apparaisse le moindre palier.		

En résumé, l'addition d'acétate provoque une polarisation notable du dégagement d'hydrogène qui au lieu de se produire à — 300 mv. n'a lieu qu'aux environs de — 700 mv.

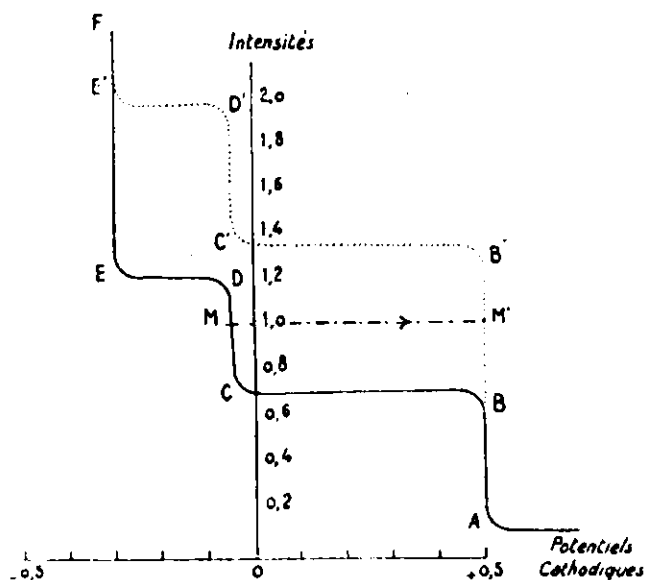
Mais l'acétate agit aussi sur les potentiels de dépôt du métal qui se trouvent rejetés vers des valeurs plus négatives et s'étalent sur une longueur plus grande. La présence de fluorure alcalin ne fait d'ailleurs qu'accentuer le phénomène.

Tout se passe comme si des complexes très instables du cuivre se formaient et se détruisaient à mesure que progresse l'électrolyse.

Comme on peut alors s'y attendre, l'expérience G montre que le palier séparant le dépôt du cuivre du dégagement gazeux est à peine indiqué. Il n'est pas étonnant alors que le métal se trouve encore légèrement surchargé. Ainsi nous avons noté un poids de 33,4 mg. au lieu de 32,5 mg.

Pourtant il est encore possible d'obtenir de bons résultats mais en s'astreignant au contrôle des potentiels cathodiques. On électrolyse, par exemple, pendant une 1/2 h. environ, en surveillant les potentiels, afin qu'ils ne dépassent pas -600 mv. La fin de l'opération est indiquée par la diminution notable du courant d'électrolyse. Comme on le verra dans le tableau suivant les dépôts sont complets, sans surcharge.

Un autre procédé semble pourtant plus avantageux. Il consiste à élever la température de l'électrolyte.



En traçant la courbe potentiel-courant dans les mêmes conditions que précédemment mais à $55-56^{\circ}$, l'onde correspondant au dépôt de métal se forme de -250 à -350 mv. et, après un long palier, très nettement marqué cette fois, l'hydrogène ne se dégage que vers -750 mv. Le palier étant assez long, il devient absolument inutile de contrôler les potentiels. On peut opérer sans précautions spéciales. Avec une intensité inférieure à 1 Amp. l'opération dure environ 1/4 d'heure ; le cuivre est très beau et on en trouve le poids exact.

Dans le tableau suivant sont résumés tous ces essais.

Le fluorure alcalin pourrait être, bien entendu, remplacé par d'autres substances capables de former un complexe avec le fer ; mais il faut se méfier de leur action sur le cuivre. Si ce dernier entre aussi dans un complexe, son potentiel de dépôt est rejeté vers les valeurs négatives. La polarisation chimique augmente et l'onde, très aplatie, rejoint celle de l'hydrogène, ce qui produit des surcharges.

Nature de l'électrolyte	Température	Fe ⁺⁺⁺ (mg.)	Cu (mg.)		Observations
			Introduit	Trouvé	
Sulfonitrique.....	16°-20°	200	32,3	33,8 à 39,0	
Sulfurique.....	"	"	"	37,1 à 37,7	
Addition de SO ₄ Am ₃ (5 g.)	"	"	"	30,0	
Acétique.....	"	"	"	33,3 à 33,4	
—	"	"	"	32,9	} Potentiels contrôlés
—	"	500	"	32,1	
—	"	200	3,2	3,3	
—	"	100	162,5	162,0	
—	33°	500	32,5	32,5	} Potentiels non contrôlés
—	75°	200	"	32,7	
—	80°	"	3,2	3,5	

* * *

Mode opératoire. — En conclusion nous proposons le procédé suivant, pour l'électroanalyse du cuivre.

La prise d'essai, qui ne devra pas contenir plus de 500 mg. de fer, est attaquée par l'acide sulfo-nitrique (5 à 10 cm³ SO₄H₂ concentré ; 2 à 3 cm³ NO₃H $d. = 1,33$). La liqueur est étendue à 200 cm³. On y ajoute alors 25 g. d'acétate d'ammoniaque et on verse, jusqu'à décoloration, une solution à 10 0/0 de fluorure de potassium ou une solution saturée de fluorure de sodium. Un léger excès n'est pas nuisible ; il est plutôt à recommander. La solution est alors portée entre 60° et 80° et électrolysée avec un courant de 1 Amp. au maximum, avec agitation. La durée de l'opération n'excède pas une 1/2 h. Il est préférable de ne pas la prolonger lorsque tout le métal est déposé et que la solution est devenue incolore.

(Laboratoire d'Analyse et de Mesures Chimiques,
Ecole pratique des Hautes Etudes. Sorbonne.)

N° 143. — Sur l'obtention de l'acétate et du sulfate de cuivre ; par Raymond LAUTIÉ.

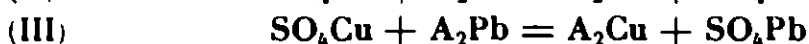
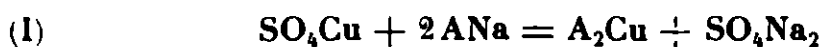
(15.4.1939.

Dans le cas de l'acétate, le cuivre ou son sulfure, subit simultanément l'oxydation par l'air et l'attaque par l'acide acétique en présence de chlorure cuivrique, comme catalyseur. Dans le cas du sulfate, l'air est remplacé par un mélange de gaz sulfureux et d'air en excès ou d'oxygène.

Dans la méthode électrochimique, on obtient directement le sulfate cuivrique par dissolution d'une anode de cuivre, grâce à un déplacement continu de la liqueur électrolytique sulfurique.

En atmosphère non oxydante, l'acide acétique All ne réagit pas sur le cuivre. il n'en est plus de même en présence d'air, d'oxygène

ou de corps capables de céder de l'oxygène. On sait depuis des siècles que le vinaigre, au contact de l'air, l'attaque pour donner le verdet de Montpellier, acétate basique cuivrique, soluble dans l'acide acétique. De cette liqueur concentrée, on extrait facilement l'acétate cuivrique neutre par simple cristallisation. Cette méthode fort ancienne est beaucoup trop longue. Aujourd'hui, on a rapidement ce sel en attaquant à froid, le carbonate cuivrique, l'hydroxyde cuivrique, on A chaud, l'oxyde cuivrique par l'acide acétique. Mais ces corps font souvent défaut dans la pratique. Aussi l'industrie préfère utiliser des réactions de double décomposition en solution aqueuse à partir du sulfate cuivrique facile à se procurer :



Dans (I), l'acétate cuivrique moins soluble s'obtient par concentration de la liqueur.

Dans (II) et (III) au contraire, les sulfates de calcium et de plomb peu ou pas solubles précipitent.

Par filtration, on recueille une solution riche en acétate cuivrique presque pur qu'on fait cristalliser.

Evidemment, dans (I) le sulfate peut être remplacé par le chlorure ou le nitrate cuivrique ; dans (III) par le chlorure cuivrique. Dans (II), tout autre acétate alcalinoterreux convient.

Dans le brevet de Gutensohn, le sulfate cuivrique dissous réagit sur le carbonate de sodium pour donner, avec un fort dégagement de gaz carbonique, du carbonate basique cuivrique, insoluble, qu'on élimine par filtration et débarrasse des eaux-mères par lavage. L'acide acétique attaque rapidement ce corps avec production d'anhydride carbonique. On arrive, par cette voie plus intéressante que les précédentes, à un produit très pur. Le remplacement du carbonate par la soude n'est pas une bonne solution. L'hydrate cuivrique se lave mal. De plus, la liqueur sodique est plus coûteuse et attaque les récipients. Je remplace souvent le sulfate par le chlorure ou le nitrate cuivrique.

Remarque. — La méthode industrielle de Gutensohn est assez générale. Beaucoup de sels solubles, en présence d'une solution d'un carbonate alcalin, fournissent un précipité de carbonate neutre ou basique, *beaucoup plus facile à laver* que l'hydrate correspondant. Une simple filtration conduit aussitôt à un filtrat propre sur lequel réagit sans difficulté l'acide convenable avec élimination de gaz carbonique, ce qui conduit finalement à un produit pur.

Les méthodes précédentes ont toutes le défaut d'engendrer un sel supplémentaire souvent de peu de valeur. En fait, on perd ainsi de l'acide sulfurique, produit intéressant. On essaie actuellement de remédier à cela, en produisant directement l'oxyde ou l'hydrate cuivrique. Le premier de ces corps est un produit naturel rare. Dans la pratique, on dispose plutôt de déchets de cuivre. L'oxydation directe par l'air ou l'oxygène, même sous pression, du

métal massif, doit être abandonnée parce qu'elle nécessite un appareillage délicat et coûteux. Il paraît alors préférable de recourir à l'électrolyse en phase aqueuse avec anode de cuivre.

L'électrolyte est une solution très conductrice ou mieux au maximum de conductivité, de chlorure de sodium (Becquerel), de potassium (Lorenz), de calcium (Lautié). L'anion chlore dissout facilement l'anode en chlorure cuivreux. Le cation alcalin ou alcalinoterreux réagit sur l'eau en dégageant de l'hydrogène et produisant la base soluble correspondante qui diffuse et va détruire le sel cuivreux pour régénérer *totale*ment l'électrolyte initial et précipiter l'hydroxyde cuivreux. Dans tous ces cas, pourvu que la densité du courant ne dépasse pas l'ampère par cm^2 d'anode, je constate qu'il n'y a pas de dégagement gazeux anodique, pas de chlore libre en solution, et que le rendement électrochimique est excellent. L'hydroxyde cuivreux est floconneux. Il tend à gagner la cathode où l'hydrogène peut le réduire. Effectivement, j'observe un peu de cuivre pulvérulent et noir, mais très détachable et très actif qui sera facilement oxydé lors des grillages futurs. Il n'y a pas là de causes de perte. Donc un diaphragme, même très peu séparateur, n'est pas du tout nécessaire. J'ai constaté assez souvent que le bain devient à la longue légèrement basique, surtout parce qu'il se forme suivant une réaction du type de Scheele, un peu d'oxychlorure cuivreux insoluble. Je corrige cette légère alcalinité qui pourrait conduire à un dégagement d'oxygène anodique, par addition de la quantité correspondante d'acide chlorhydrique. La filtration de l'hydroxyde cuivreux est la seule opération délicate (Lautié, *B.S.C.*, 1938, 5, 1550). Je conseille d'abord de laisser vieillir ce colloïde suffisamment dans le bae. Ce vieillissement est plus rapide en général quand la solution électrolytique a servi à plusieurs électrolyses. Même avec ces précautions, le précipité colmate encore le filtre. De nombreux lavages sont nécessaires sinon, lors du grillage, il y a formation d'oxychlorures gênants et des projections ennuyeuses. Pour atténuer ces défauts sérieux, je remplace les chlorures alcalins par le chlorure de calcium qui évite surtout la réaction de Scheele. Le lavage effectué, l'hydroxyde largement étalé est chauffé graduellement à température aussi basse que possible, dans l'air et brassé énergiquement. Il s'oxyde avec facilité et donne l'oxyde cuivrique noir. En opérant ainsi, le produit pulvérulent obtenu *et non pas aggloméré*, se dissout bien dans les acides et en particulier dans l'acide sulfurique (brevet Cloppet) et dans l'acide acétique (Lautié).

Si l'électrolyte est une base alcaline (Muller), un chlorate alcalin (Wildermann), un sulfate alcalin (Eibs, Campagne), un nitrate alcalin (Eibs, brevet Amigues), un nitrate alcalinoterreux (Lautié), un acétate alcalin ou alcalinoterreux (Lautié), on atteint directement l'hydroxyde cuivrique insoluble, qui présente encore les *mêmes inconvénients de filtration et de lavage* (1) et qui est très soluble dans les

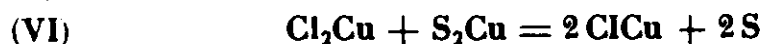
(1) J'accélère le vieillissement des colloïdes d'hydrates cuivreux et cuivrique par injection de gaz carbonique dans le bain, ce qui engendre des carbonates très denses.

acides acétique, chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Comme précédemment l'électrolyte est automatiquement régénéré. Ici le grillage est évité ; mais cet avantage est largement contrebalancé par l'énergie électrique supplémentaire mise en jeu. En effet, le rendement électrochimique est nettement moins bon dans le cas présent. Il y a souvent des pertes gazeuses à l'anode. Il faut théoriquement utiliser le double de coulombs que dans les électrolyses aux chlorures. Les voltages sont plus élevés. Avec les nitrates, l'hydrogène catodique réduit l'électrolyse jusqu'à l'ammoniac. J'estime que dans les cas les plus favorables, l'énergie électrique dépensée est au moins quatre fois supérieure à celle utilisée avec le chlorure de sodium. De sorte que la méthode aux chlorures, même avec le grillage à l'air supplémentaire, *demeure au point de vue économique nettement la meilleure* et souvent de beaucoup.

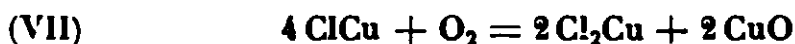
Remarque. — L'ensemble de ces divers résultats présente un caractère de généralité important. Beaucoup de métaux ou d'alliages qui résistent aux agents chimiques, qui se dissolvent péniblement dans les principaux acides minéraux ou tout au moins avec de mauvais rendements, sont par l'électrolyse aux chlorures et même aux bromures au contraire transformés économiquement en hydroxydes inférieurs qu'un simple grillage à l'air à basse température, amène vite aux oxydes supérieurs solubles dans les acides ou aux anhydrides solubles dans les bases alcalines. Même si à l'anode se produit un dégagement gazeux d'oxygène, comme je l'ai remarqué pour quelques aciers très durs que je dois à l'obligeance de M. Marcel Oswald, la méthode demeure intéressante. J'ai montré que cette dernière peut être utilisée dans l'analyse quantitative des laitons, des ferros et de certains aciers complexes.

L'électrolyse en présence de chlorure d'ammonium ne convient pas, en particulier à cause de la solubilisation partielle de l'hydroxyde cuivreux. Si le bac d'électrolyse est séparé en deux compartiments par un diaphragme aussi peu résistant que possible et arrêtant bien les ions cuivre, j'obtiens directement l'acétate cuivrique. Au départ, le compartiment anodique contient de l'acide acétique et de l'acétate ; le compartiment catodique de la soude. La liqueur anodique s'enrichit en acétate à mesure que se dissout l'anode de cuivre. Cette méthode, qui rappelle celle classique d'obtention du sulfate cuivrique, est séduisante par sa simplicité puisqu'elle supprime la filtration et le grillage. Pourtant, je ne la recommande pas en pratique parce que la défense électrique est trop élevée malgré que le rendement électrochimique soit en général très acceptable.

Je recours, surtout pour l'acétate cuivrique, plutôt à un processus strictement chimique. On sait que le cuivre, même massif ou ses sulfures, réagit même à froid, sur la solution de chlorure cuivrique suivant les équations :



En définitive, on atteint le chlorure cuivreux, insoluble dans l'eau, soluble dans les solutions cuivriques et très oxydable. L'élévation de température, la solubilisation ou la destruction du chlorure cuivreux accélèrent les réactions précédentes. Pour cela, je porte la solution vers 80-100°, en la concentrant en chlorure ou acétate ou sulfate cuivrique. *Dans ces mêmes conditions*, l'oxygène et l'air oxydent rapidement le chlorure cuivreux en partie en suspension, en partie solubilisé :



Cette réaction très schématique conduit en réalité à des composés insolubles plus complexes dont le principal me paraît être :



On voit ici que par injection de gaz oxydant, on régénère instantanément et totalement le chlorure cuivrique qui dès lors ne joue plus qu'un simple rôle de catalyseur d'oxydation. En définitive, tout se passe comme si on avait transformé le cuivre ou ses sulfures en oxyde ou plus correctement en hydroxyde cuivrique. Si la réaction (III) a lieu en milieu acide, elle se trouve largement accélérée et on engendre le sel cuivrique correspondant. Ceci est normal avec les acides chlorhydrique et acétique à n'importe quelles concentrations. Ceci reste vrai avec l'acide sulfurique s'il n'est pas assez concentré pour détruire le chlorure cuivrique indispensable. Par exemple, la concentration acide ne dépassera pas 5 0/0. La réaction globale d'oxydation est exothermique mais insuffisante pour maintenir une température convenable. On corrige cette insuffisance par injection parfois de vapeur d'eau et surtout d'air chaud. L'addition de vapeur compense aussi les pertes d'eau par évaporation quand on n'effectue pas de circulation liquide, c'est-à-dire quand on ne fabrique pas le sel cuivrique de façon continue. Le rôle de l'air est multiple. Il apporte les calories nécessaires ; il homogénise par barbotage la solution ; il maintient en suspension les hydroxydes et le chlorure cuivreux ; il régénère le chlorure cuivrique. Dans le cas de l'acétate, ce dernier corps ne fait qu'accélérer une réaction qui sans lui a lieu trop lentement.

Si le cuivre contient des métaux nobles, ils précipitent et sont recueillis. S'il contient des métaux qui le déplacent de ses sels, le chlorure est détruit. Il faut compenser sa perte. Les chlorures ainsi obtenus — Cl_2Zn ; Cl_2Ni ; Cl_2Co — sont très solubles et ne gênent pas dans la cristallisation des solutions d'acétate et de sulfate tant qu'ils n'atteignent pas des concentrations élevées. Alors, on doit les éliminer par une des méthodes habituelles.

Les considérations développées ci-dessus permettent de réaliser correctement l'appareillage pratique. Je prends un bac en bois, en ciment asphalté ou en plomb. Dans le fond, je place une grille horizontale sur laquelle repose une matière très poreuse et inattaquable. Des nattes en fibres végétales sont suffisantes (brevet français 842.438). Sous la grille, est un double fond dans lequel

j'injecte d'un côté de la vapeur d'eau au besoin et de l'air chaud ou moins économiquement de l'oxygène. De l'autre côté, je fais arriver la solution saturée à froid d'acétate cuivrique, suffisamment riche en acide acétique, et contenant de 50 à 100 g. de chlorure cuivrique par litre. L'air chaud en traversant la grille et les fibres se divise, comme c'est nécessaire, en petites bulles très fines, puis rencontre aussitôt les déchets de cuivre entassés sur la matière poreuse et totalement plongés dans la solution catalytique. Au haut du bac, un trop-plein amène la liqueur tiède, enrichie d'acétate, dans un appareil à cristallisation où par refroidissement elle abandonne l'acétate cuivrique assez peu soluble mais pas du tout de chlorure cuivrique. Après addition compensatrice d'acide acétique, elle retourne *avec tout le catalyseur* dans le double fond du bac. Ainsi la circulation liquide et la fabrication sont continues sans perdre pratiquement de chlorure cuivrique. Si j'opère avec des sulfures — chalcosine ; covelline — je filtre pour éliminer le soufre en suspension avant d'effectuer la cristallisation. Il convient de remarquer qu'aux acidités assez faibles utilisées, l'appareil est très simple et réalisable rapidement avec des matériaux communs et peu coûteux.

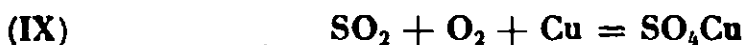
Dans le cas du chlorure cuivrique, il est clair que la méthode précédente est simplifiée, puisque aucune précaution n'est à prendre pendant la cristallisation.

Dans celui du nitrate cuivrique, elle est identique à celle de l'acétate. Dans celui du sulfate cuivrique, la seule différence est *que je n'utilise pas l'acide sulfurique* et que le gaz insufflé n'est plus de l'air mais un *mélange de gaz sulfureux et d'air en excès ou d'oxygène*.

D'une part, au contact de la solution tiède de chlorure cuivrique à 50 g. par litre et concentrée en sulfate cuivrique, le mélange gazeux donne de l'acide sulfurique. D'autre part, il se fait directement du sulfite de cuivre instable et très oxydable, vite transformé en sulfate cuivrique soit par oxydation directe, soit par certaines réactions secondaires dont l'une doit être :



Quel que soit le processus qui domine, on produit en définitive du sulfate cuivrique en milieu légèrement sulfurique, suivant le schéma général simplifié :



Le débit gazeux se règle de façon à ce que tout le gaz sulfureux soit absorbé dans le bac. C'est le seul point vraiment important de la technique. Ceci réalisé, tout le reste est identique aux opérations avec l'acétate cuivrique. Il est évident que ce mode de préparation est beaucoup plus simple, beaucoup moins coûteux que ceux en usage de nos jours, en particulier que celui où l'oxydation est réalisée en présence d'acide nitrique.

J'obtiens par voie électrochimique, un résultat presque aussi

économique mais surtout plus simple. L'anode constituée par des déchets de cuivre rassemblés ou fondus, est au fond d'un bac. Le bain électrolytique, tout au moins hors du domaine cathodique intérieur, est une solution aqueuse, tiède et concentrée en sulfate cuivrique. La cathode placée bien au-dessus, est un manchon creux, extérieurement isolé ainsi que dans sa première partie intérieure qui regarde l'anode. De suite au-dessus se trouve la partie métallique par exemple en cuivre. Dans le manchon cathodique coule la solution d'acide sulfurique qui refoule la solution cuivrique. Cette dernière va directement par un trop-plein, dans le bac à cristallisation où précipite le sulfate. L'intensité du courant est toujours telle qu'il n'y a jamais de dégagement gazeux à l'anode. Elle règle le débit liquide. De préférence, le bain est tiède. Pendant l'électrolyse, les anions sulfuriques dissolvent l'anode et produisent ainsi le sulfate cuivrique. Les cations cuivriques cheminent vers la cathode dont ils sont systématiquement repoussés par le mouvement général du liquide de l'intérieur de la cathode vers l'anode. Ainsi se trouve éliminé tout diaphragme qui correspond toujours à une perte d'énergie électrique. La méthode décrite s'applique mal à l'acide nitrique ou acétique à cause de leur réduction par l'hydrogène cathodique.

Je tiens à remercier ici M. Chalvet qui a construit les appareils nécessaires à ces recherches.

Conclusions — Au cours de ce mémoire, j'ai indiqué d'abord un procédé simple d'obtention d'acétate et de sulfate cuivrique, basé sur l'oxydation par l'air, en présence de chlorure cuivrique jouant le rôle de catalyseur, de déchets de cuivre ou de sulfure de cuivre en contact avec l'acide acétique ou sulfureux. Ensuite, j'ai donné un montage électrochimique permettant la production directe du sulfate cuivrique en partant d'une anode de cuivre et de l'acide sulfurique, en évitant tout diaphragme, grâce à un déplacement constant du liquide refoulant les cations cuivriques qui tendraient à se déposer sur la cathode.

(Institut Chimique de Montpellier.)

N° 144. — Réactions entre solides. II; par F. TARADOIRE.

(2.5.1939.)

La sulfuration de l'argent, par la vapeur de soufre, peut se produire, à la température ordinaire, en l'absence d'eau; il en est de même pour les combinaisons : iode mercure et soufre-mercure.

Dans des essais décrits antérieurement (1) nous avons observé qu'en milieu sec, une réaction était possible entre corps solides, si l'un d'eux possédait une tension de vapeur sensible. C'est ainsi, par exemple, que les vapeurs de chlorure mercurique se combinent

avec l'iodure de potassium pour donner de l'iodure mercurique. L'existence d'une tension de vapeur, pour l'un au moins des corps en présence, étant une condition nécessaire mais non suffisante, comme on a pu le constater dans le cas du mélange : $\text{SeO}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$.

Dans le but de vérifier s'il en était de même pour d'autres systèmes, nous avons examiné la combinaison du soufre avec l'argent et recherché si elle pouvait se produire en milieu anhydre.

Rôle de l'eau dans la sulfuration de l'argent.

Au cours d'une étude sur la diffusion des vapeurs de soufre dans l'air sec ou humide, Chavastelon (2) a constaté que même en l'absence de vapeur d'eau (séchage prolongé sur PO_3H) en amenant le soufre en contact avec l'argent, le cuivre ou le plomb, il y avait sulfuration de ces métaux. Par contre W. Smith (3) a observé que la présence de la vapeur d'eau était indispensable pour provoquer la sulfuration de l'argent, la combinaison n'intervenant pas en présence d'un agent de dessiccation (P_2O_5 ou Cl_2Ca).

Dans ses essais W. Smith enfermait un mélange de soufre et de desséchant dans une ampoule scellée en verre mince, qu'il disposait ensuite dans un tube de verre épais, en présence du même desséchant et d'un morceau d'argent pur en feuille. Trois jours après le scellement du tube, il brisait l'ampoule intérieure, mettant ainsi le soufre et le métal en contact. Dans ces conditions et en présence de P_2O_5 , il a pu constater la stabilité du mélange, tant à la température ordinaire que par chauffage jusqu'à 150° environ.

Ces résultats ne concordant ni avec ceux de Chavastelon sur le même mélange, ni avec ceux obtenus dans le cas du chlorure mercurique, nous avons repris les essais de sulfuration de l'argent, en opérant soit comme W. Smith, soit par le procédé déjà indiqué (i) et utilisant des tubes dans lesquels le desséchant ne pouvait venir en contact avec les corps étudiés.

Divers échantillons d'argent et de soufre ont été utilisés :

Argent ordinaire, laminé et recuit.

Argent électrolytique renfermant 999,7/1000 de métal pur, laminé et recuit.

Argent pur provenant de la réduction par le carbonate de sodium, du chlorure d'argent pur précipité.

Argent pur obtenu sous forme de feuille mince par dépôt électrolytique, sur une lame de verre, à l'aide d'un bain de cyanure double d'argent et de potassium, préparé avec des sels purs ; métal recuit.

Soufre en canons, pulvérisé et tamisé.

Soufre en fleur, lavé à l'eau pour éliminer l'acidité libre puis séché dans le vide.

Soufre purifié par distillation dans un courant d'azote, suivie d'une fusion et d'une solidification sous vide ; produit broyé et tamisé.

Comme agents de dessiccation nous avons utilisé : l'anhydride phosphorique, l'acide métaphosphorique ou le chlorure de calcium fondu. Dans le but de déterminer si le mode de décapage du métal

exerçait une influence quelconque, les procédés suivants ont été employés comparativement :

Toile émeri fine.

Pierre ponce pulvérisée.

Cyanure de potassium en solution aqueuse.

Le décapage ayant toujours été suivi d'un lavage à l'eau, puis avec un solvant organique : alcool éthylique, éther, acétone ou benzine.

Quel que soit le procédé de décapage ou les précautions prises au cours des manipulations, pour éviter toute souillure du métal, il y a toujours eu, à la température ordinaire, sulfuration en moins de vingt-quatre heures.

Quel que soit l'échantillon de soufre ou d'argent, on a pu constater dans tous les cas une sulfuration nette en milieu sec, contrairement aux résultats obtenus par W. Smith, que le desséchant se soit trouvé mélangé ou séparé des corps mis en présence. La durée de séchage précédant le mélange a varié de trois jours, comme dans les essais de W. Smith, à dix jours sans apporter aucun changement au résultat obtenu. Par suite, celui-ci vient confirmer les observations faites par Chavastelon, tout au moins en ce qui concerne la sulfuration de l'argent.

La vapeur d'eau n'est donc pas indispensable pour que l'attaque de l'argent par le soufre puisse se produire et comme l'avait montré Chavastelon. antérieurement (4), cette action est due à la diffusion de la vapeur émise par le métalloside.

Action de l'iode et du soufre sur le mercure.

Ces essais ont été poursuivis avec des mélanges contenant du mercure. Bien que ce métal ne puisse être considéré comme un solide, le fait qu'il ne mouille ni l'iode, ni le soufre et que ses combinaisons avec ces métallosides se produisant par simple trituration au mortier, se trouvent souvent citées parmi les réactions entre solides, nous a conduit à vérifier si elles pouvaient intervenir en milieu sec.

Dans cette série d'essais, seul le procédé de W. Smith a été employé le mercure étant placé (en présence ou en l'absence de desséchant) dans l'ampoule interne en verre mince et le soufre ou l'iode dans le tube épais. Le mercure avait été purifié par lavage à l'acide nitrique dilué, suivi d'une distillation dans le vide et le soufre purifié par distillation dans l'azote. L'iode était le produit pur, bi-sublimé.

Après sept jours de séchage, en présence de P_2O_5 ou de PO_3H , les ampoules ont été brisées et dans tous les cas, la mise en contact des matières a provoqué leur combinaison. Avec le mélange : $Hg + I_2$, celle-ci a été très rapide, même en milieu sec et a produit un échauffement de la masse avec vaporisation partielle de l'iode.

Avec le mélange : $Hg + S$, il y a eu sulfuration du métal même en atmosphère sèche, mais la réaction a été sensiblement plus rapide en l'absence de desséchant, ce dernier paraissant intervenir

comme une matière inerte. gênant l'action de la vapeur de soufre sur le métal dispersé dans la masse, par suite de l'agitation.

De même que dans le cas du soufre et de l'argent, la présence de l'eau n'est pas indispensable, les corps mis en œuvre possédant tous, à la température ordinaire, une tension de vapeur mesurable.

Conclusions.

Contrairement aux observations de W. Smith, l'eau n'est pas nécessaire pour que la vapeur de soufre se combine avec l'argent et provoque la sulfuration de ce métal. Il en est de même pour les combinaisons : soufre-mercure et iode-mercure, cette dernière étant particulièrement rapide, en milieu sec.

L'existence de réactions se produisant en milieu anhydre entre corps sublimables, à basse température. confirme et étend les résultats obtenus antérieurement avec les mélanges renfermant du bichlorure de mercure.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6, 866.
- (2) CHAVASTELON, *C. R.*, 1932, 177, 1217.
- (3) W. SMITH, *J. Chem. Soc.* (4), 1931, p. 860.
- (4) CHAVASTELON, *C. R.*, 1923, 177, 1040.

N° 145. — Préparation et étude de quelques nouveaux dérivés du cyanure de benzyle; par P. JULLIEN.

(11.5.1939.)

J'ai déjà eu l'occasion, au cours de travaux antérieurs (1), de préparer un certain nombre de dérivés monosubstitués du cyanure de benzyle de formule $C_6H_5(R)CH-CN$ que j'utilisais pour effectuer la synthèse de cétones $C_6H_5(R)CH-CO-R'$. Poursuivant mes recherches, j'ai dû préparer plusieurs nouveaux dérivés, disubstitués cette fois, de formule générale $C_6H_5(R)(R')C-CN$.

Un grand nombre de ces corps ont déjà été obtenus par Bodroux et Taboury (2) à partir du cyanure de benzyle par action de l'amidure de sodium et des halogénures d'alcoyles appropriés. On peut opérer de deux façons différentes, soit en passant par l'intermédiaire des cyanures monosubstitués, soit directement. J'ai utilisé suivant les cas ces deux procédés, surtout le premier, et aussi quelquefois le mode opératoire très légèrement différent indiqué par Haller et Bauer (3) pour la préparation du diméthylcyanure de benzyle.

(1) Jeanne LÉVY et P. JULLIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 941. — P. JULLIEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1347.

(2) BODROUX et TABOURY, *C. R.*, 1910, 150, 1241; *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 670 et 732.

(3) HALLER et BAUER, *C. R.*, 1912, 155, 1582.

Les nouveaux nitriles ainsi préparés et qui n'avaient pas encore été décrits sont les suivants :

Cyanure de α,α -dibutylbenzyle $C_6H_5(C_4H_9)_2C-CN$;

Cyanure de α,α -di-isopropylbenzyle $C_6H_5(C_3H_7)_2C-CN$;

Cyanure de α,α -dibenzylbenzyle $C_6H_5(C_6H_5CH_2)_2C-CN$.

Il est parfois difficile, comme on l'a déjà signalé antérieurement (4), de séparer parfaitement ces nitriles des dérivés monosubstitués intermédiaires. J'indique plus loin pour chaque nitrile la méthode qui m'a donné le produit le plus pur.

J'ai entrepris ensuite l'étude de l'hydrolyse de ces nitriles. Il ne m'a pas été possible jusqu'à présent d'obtenir les amides ou les acides correspondants par action de l'acide sulfurique à 85 0/0. L'action de la potasse alcoolique sur l'un de ces nitriles, le dibutylcyanure de benzyle, m'a permis d'obtenir récemment en petite quantité l'amide $C_6H_5(C_4H_9)_2C-CONH_2$.

Cyanure de α,α -dibutylbenzyle (Phényl-2 butyl-2 hexane-nitrile).

On commence par faire agir une molécule de cyanure de benzyle (117 g.) sur 45 g. d'amidure de sodium en suspension dans l'éther anhydre; puis on ajoute peu à peu une molécule de bromure de butyle (137 g.); on chauffe ensuite pendant 2 heures au bain d'eau tiède et on laisse reposer. On verse ensuite sur glace et on extrait à l'éther; on sèche la solution étherée sur chlorure de calcium et on distille l'éther, puis le produit. On recueille, après séparation de 25 g. de portion de tête contenant surtout du cyanure de benzyle, 65 g. d'un liquide passant de 252 à 275° sous la pression atmosphérique, constitué par un mélange de mono et dibutylecyanure de benzyle. Ce liquide est alors traité de nouveau par l'amidure de sodium (16 g.) puis le bromure de butyle (48 g.) en opérant comme précédemment. On obtient cette fois un liquide distillant très bien à 172-175° sous 25 mm. C'est le cyanure de α,α -dibutylbenzyle. Ce produit est très pur, mais le rendement, à partir du cyanure de benzyle initial, n'est que de 26 0/0; on pourrait l'améliorer en traitant de nouveau les têtes de distillation de l'opération intermédiaire.

Hydrolyse du cyanure de α,α -dibutylbenzyle.

Plusieurs essais d'hydrolyse de ce nitrile par l'acide sulfurique à 85 0/0 [méthode de Bouveault (5)] ont été entrepris. Ils n'ont donné aucun résultat.

Une petite quantité d'amide a été obtenue en chauffant à reflux au bain-marie bouillant pendant 6 heures le nitrile avec un excès de potasse hydroalcoolique N/2. La phényl-2 butyl-2 hexanamide ainsi obtenue est un solide fusible à 76°, soluble dans l'éther, l'alcool, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole.

(4) BODROUX et TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 7, 671. — M^{me} BRUZEAU, *Ann. Chim.*, 1934, 1, 290.

(5) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1893, 9, 369.

Cyanure de α,α -di-isopropylbenzyle
(Phényl-2 *i*-propyl-2 méthyl-3 butane-nitrile).

On opère comme dans le cas précédent, mais le cyanure disubstitué est ici plus difficile à séparer du cyanure monosubstitué : une première opération à partir de 117 g. de cyanure de benzyle, 45 g. d'amidure de sodium et 123 g. de bromure d'isopropyle fournit 60 g. d'un liquide distillant sous 16 mm. de 124 à 132° et contenant surtout du cyanure de α -isopropylbenzyle; ce produit, traité à nouveau par l'amidure de sodium (17 g.) et le bromure d'isopropyle, fournit 50 g. d'un liquide distillant sous 16 mm. de 131 à 140°. Ce produit contient encore du cyanure monosubstitué. On peut le purifier par un traitement à l'acide sulfurique à 85 0/0 qui transforme le cyanure monosubstitué en amide (phényl-2 méthyl-3 butanamide) alors que le cyanure disubstitué n'est pas attaqué. Ce cyanure de α,α -di-isopropylbenzyle ainsi purifié distille à 144-146° sous 25 mm.

Cyanure de α,α -dibenzylbenzyle
(Diphényl-2.3 benzyl-2 propane-nitrile).

Dans ce cas, la séparation des produits mono et disubstitués est plus facile, ces deux composés étant solides et facilement cristallisables.

On prépare d'abord le dérivé monosubstitué en faisant agir l'amidure de sodium (45 g.), puis le chlorure de benzyle (126 g.) sur une molécule de cyanure de benzyle (117 g.), mais en chauffant seulement pendant 1/4 d'heure après l'addition du chlorure de benzyle. On obtient ainsi 71 g. de chlorure de α -benzylbenzyle, corps solide fusible à 58°, déjà préparé par A. Meyer (6), puis Janssen (7).

On traite ensuite ce nitrile par l'amidure de sodium (16 g.), puis par le chlorure de benzyle (44 g.); on chauffe cette fois pendant 2 heures après l'introduction du chlorure de benzyle. On verse ensuite sur glace et on extrait à l'éther à la manière habituelle. Le produit brut de la réaction est distillé sous pression réduite; on recueille, après quelques grammes de têtes, 40 g. de nitrile pur distillant à 254-256° sous 18 mm. Ce corps se solidifie par refroidissement. On peut le faire recristalliser dans l'alcool. Il fond à 83°. Il est soluble dans l'éther, le benzène, peu soluble dans l'alcool à froid.

Je poursuis actuellement l'étude de l'hydrolyse de ces nitriles et de leur action sur plusieurs organomagnésiens.

(Institut de Chimie. Paris.)

(6) A. MEYER, *Ber.*, 1888, **21**, 1308.

(7) H. JANSSEN, *Ann.*, 1889, **250**, 133.

N° 146. — Remarque au sujet d'une communication de Gerrard W. : Etude sur les esters sulfureux et les chlorosulfites ; par MM. P. CARRÉ et D. LIBERMANN.

(16.5.1939.)

Darzens a montré (*C. R.*, 1911, **152**, 1314) que lorsqu'on traite une molécule d'un alcool par une molécule de chlorure de thionyle en présence d'une molécule de pyridine, à la température du bain-marie, on obtient le chlorure d'alcoyle correspondant avec un rendement généralement excellent. W. Gerrard (*J. Chem. Soc.*, 1939, p. 99) considérant le mécanisme de cette réaction comme étant encore inconnu s'est proposé de l'établir. Il a constaté un fait bien connu de tous ceux qui ont utilisé et compris la réaction de Darzens, à savoir que, lorsqu'on ajoute le chlorure de thionyle au mélange équimoléculaire d'alcool et de pyridine, il se forme d'abord, par addition de la première $1/2$ molécule de chlorure de thionyle, et à peu près immédiatement, du sulfite neutre d'alcoyle $\text{SO}(\text{OR})_2$, lequel est ensuite transformé, par la seconde $1/2$ molécule de chlorure de thionyle, assez lentement, en chlorosulfite ROSOCl , et qu'enfin ce dernier se décompose, en présence de pyridine, en chlorure d'alcoyle RCl et gaz sulfureux SO_2 , à une température variable avec la nature du radical R. Nous avons eu l'occasion de constater ces faits il y a plusieurs années (*Bull. Soc. Chim.* [4], 1933, **53**, 1050, 1078), et si nous n'y avons pas longuement insisté, c'est que nous les considérons comme étant connus de tous les chimistes organiciens qui ont eu l'occasion d'appliquer la réaction de Darzens.

N° 147. — Appareil pour l'étude des systèmes comportant une phase liquide et une phase solide ; par Louis DOMANGE.

(31.5.1939.)

Dans un tube à centrifuger, chauffé électriquement, on réalise l'équilibre d'un système solide-liquide, et sans quitter le tube, on sépare les deux phases à analyser.

L'appareil que nous allons décrire permet l'étude de systèmes comprenant une phase solide et une phase liquide.

Pour étudier un tel système, on le porte à température fixe, jusqu'à ce que l'équilibre soit réalisé, puis on prélève une portion du mélange que l'on filtre à la température de l'équilibre.

Pratiquement, on éprouve quelque difficulté à effectuer les opérations de prélèvement et de filtration sans faire varier la température, or une variation de cette dernière peut, dans certains cas, entraîner une modification rapide des phases en présence.

Pour obvier à cet inconvénient, nous avons imaginé un dispositif qui permet d'extraire des quantités connues de chacune des phases sans quitter l'enceinte où se réalise l'équilibre, donc à la température de l'équilibre.

Le principe est le suivant. Un réservoir en verre, muni d'une pipette préalablement tarée, jouant le rôle d'un agitateur, est disposé dans un tube de centrifugeuse. Ce tube est chauffé électriquement. L'équilibre une fois atteint, on centrifuge. Ensuite, d'une part on aspire à la pipette le liquide clair, et d'autre part, on démonte le fond taré du réservoir. Chacun de ces deux récipients est rapidement bouché, essuyé et pesé.

La centrifugeuse utilisée a été modifiée de façon à amener le courant de chauffage au tube à centrifuger. Deux bagues placées sur l'axe, et deux balais fixes permettent de réaliser l'arrivée du courant de chauffage au tube par l'intermédiaire de deux fils souples.

Le tube à centrifuger est muni intérieurement d'un tube de laiton autour duquel est entouré un fil chauffant isolé par de l'amlante. L'extérieur est calorifugé soigneusement.

La température est maintenue constante au moyen d'un régulateur électrique.

Un thermomètre introduit par le fond permet de mesurer la température. Une expérience préliminaire donne la correction à apporter pour avoir la température exacte du mélange à l'intérieur du liquide.

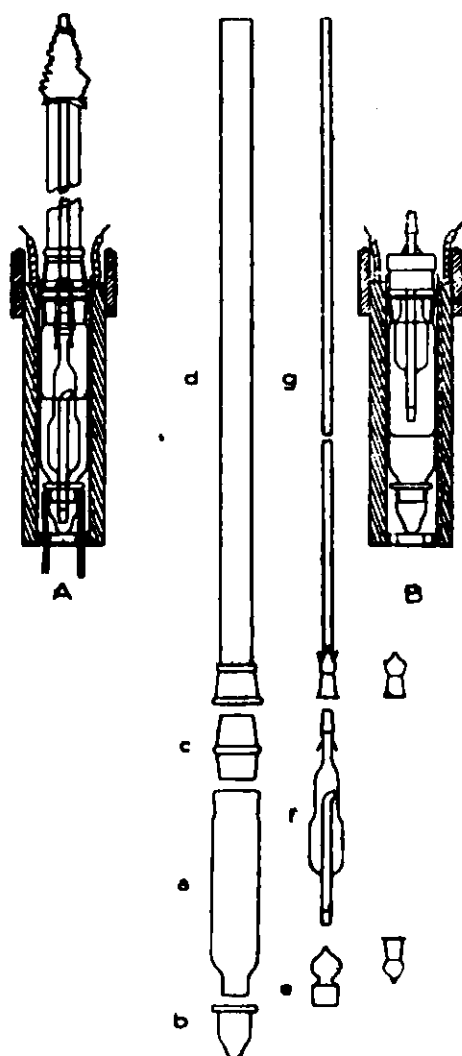


Schéma de l'appareil et pièces détachées (Echelle de 37 0/0).

Le reste de l'appareil est constitué par une série de pièces en verre que nous allons énumérer :

Un réservoir cylindrique *a*, muni de deux rodages. L'un de ces rodages s'adapte à un tube fermé *b* qui forme le fond, l'autre reçoit un manchon de raccord *c* sur lequel s'emboîte un tube *d*.

Le tube formant fond, une fois séparé du réservoir, peut être fermé à l'aide du bouchon *e*.

L'agitateur-pipette comprend une pipette à niveau constant *f* portant deux rodages. Les rodages correspondent aux deux bouchons dessinés à droite de la pipette. De plus, la pipette s'adapte à la tige *g* de l'agitateur. Cette tige est constituée par un tube fermé près du rodage. Des ergots permettent de fixer la tige à la pipette à l'aide d'un fil de platine.

L'appareil comporte deux positions essentielles.

Disposition A. — On agite le mélange à température constante jusqu'à l'équilibre. Le tube *d* coiffe le réservoir, la pipette-agitateur monte et descend grâce à un dispositif mécanique extérieur. Le liquide ne monte pas à l'intérieur de la pipette puisque celle-ci est fermée à sa partie supérieure. Un tube de caoutchouc mince, ligaturé sur le tube *d* et sur la tige de l'agitateur assure l'étanchéité de l'ensemble.

Disposition B. — C'est dans cette position que s'effectue la centrifugation. Pour cela le tube *d* et la tige *g* sont enlevés. La pipette est soulevée et posée par ses ergots sur un couvercle en aluminium percé d'un trou. Ce couvercle coiffe un tube d'aluminium qui s'appuie sur l'épaule de la pièce *c*. Le couvercle a une forme hélicoïdale qui permet le blocage de la pipette. Cette dernière vient s'appuyer, par une partie rodée, sur la partie inférieure de la pièce *c* et obture complètement l'appareil.

La pipette ainsi placée, on centrifuge en prenant soin, par une correction convenable de l'intensité du courant, de maintenir la température constante. Un essai préalable permet de déterminer l'intensité qui est nécessaire pour contre-balancer le léger refroidissement dû à la rotation dans l'air.

Les deux phases étant ainsi séparées, on adapte un tube de caoutchouc à la pipette que l'on descend doucement dans le liquide et on aspire.

On démonte alors rapidement l'appareil. On place les deux bouchons de la pipette qu'on essuie et qu'on pèse. On enlève le fond qui contient le solide, on le munit de son bouchon. On essuie et on pèse.

On a dans la pipette la phase liquide et dans le fond mobile, la phase solide humide dont la méthode des restes donnera la composition.

La manœuvre d'un tel dispositif est relativement simple. On arrive très rapidement à effectuer convenablement les diverses opérations précédemment décrites.

Nous utilisons actuellement cet appareil pour l'étude de la variation de la solubilité du sulfate manganique en milieu sulfurique en fonction de la température.

(Laboratoire de Chimie minérale. Faculté de Pharmacie de Paris.)

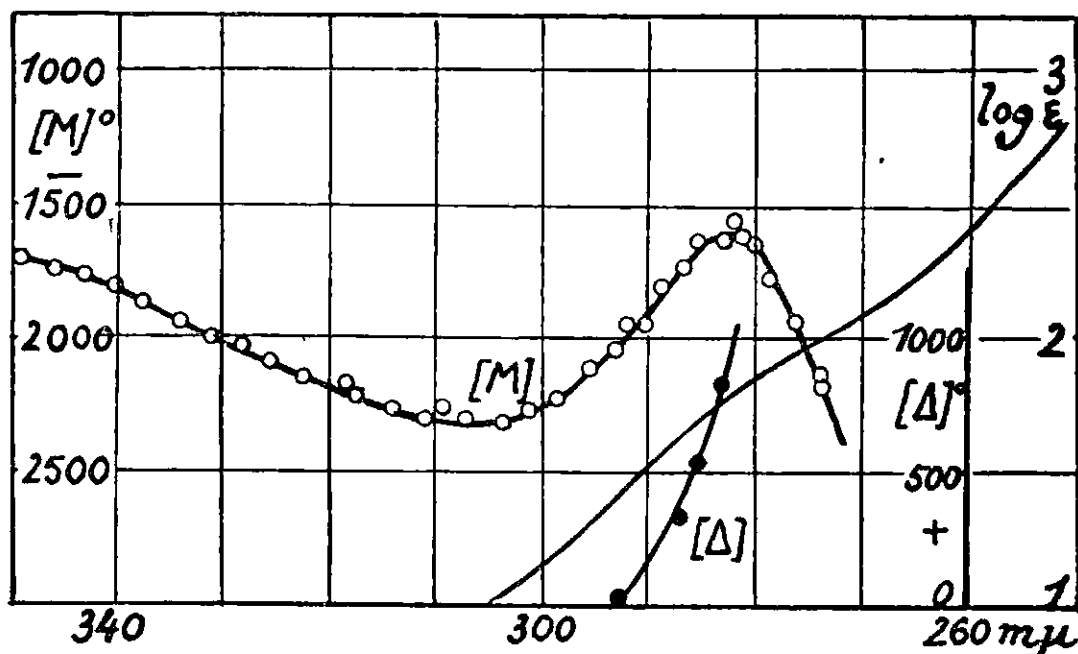
N° 148. — Recherches sur les complexes de Werner. —
 Activité optique et configuration des ions de platine IV
 triéthylèdiamine ; par Jean-Paul MATHIEU.

(15.6.1939.)

Dans un mémoire précédent (1), j'ai étudié l'activité optique d'ions complexes du type $[M en_3]^{+++}$, où M désigne un atome de Cr, Co, Rh, Ir ; et *en* une molécule d'éthylènediamine. Je me suis proposé ici d'étendre cette étude à l'ion $[Pt en_3]^{+++}$. Le complexe $Cl_4[Pt en_3] \cdot 3H_2O$ a été préparé et dédoublé selon les indications données par Werner (2). L'étude cristallographique des formes racémique et actives se trouve dans un travail de Jaeger (3). Les mesures d'absorption, de pouvoir rotatoire et de dichroïsme circulaire ont été faites sur une solution aqueuse à 10/0 du chlorure actif dérivé du *d* tartrate le moins soluble. L'épaisseur de solution traversée était de 50 cm. dans le visible ; de 5 cm. dans l'ultra-violet jusqu'à $0\mu, 3$; de 1 cm. pour les longueurs d'onde inférieures.

Le tableau suivant donne les valeurs (toutes *negatives*) du pouvoir rotatoire moléculaire $[M]$ pour diverses raies de Na, Cd, Hg, dans le visible et le proche ultra-violet.

λ en Å :	6438	5893	5461	5086	4800	4358	4047	3650	3341	3132
$[M]^\circ$:	428	514	613	720	828	1040	1240	1570	1940	2250



La figure montre, dans la région d'absorption, l'allure de $[M]$, celle du dichroïsme moléculaire $[\Delta]$, et celle du coefficient d'extinction moléculaire ϵ (*). L'absorption croît continuellement ; mais l'exis-

(*) On a $\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot c \cdot l}$. Dans les mémoires précédents, j'avais désigné par k le coefficient d'extinction moléculaire, ce qui n'est pas conforme à la nomenclature usuelle.

tence d'une première bande d'absorption électronique se traduit par la présence, sur la courbe $\log \epsilon = f(\lambda)$, d'un point d'inflexion situé vers $270 \text{ m}\mu$. Cette bande d'absorption exerce sur l'activité optique une influence qui se manifeste par des anomalies de la dispersion rotatoire et par l'existence du dichroïsme circulaire. La grandeur de l'absorption ne m'a pas permis de poursuivre les mesures au-dessous de $0,27 \mu$; mais on voit que l'effet Cotton de la première bande est *positif*.

Si les rotations observées sont toutes négatives, cela tient à la faiblesse relative de l'effet Cotton positif de la bande étudiée, et à l'importance de la contribution négative apportée à la rotation par des bandes ultra-violettes de longueur d'onde beaucoup plus courte. En effet, entre $0,65 \mu$ et $0,40 \mu$, la dispersion rotatoire est très bien représentée par la formule de Drude à un terme :

$[M]^\circ = -\frac{161}{\lambda_0 - 0,036} (\lambda \text{ en } \mu)$, ce qui donne la longueur d'onde caractéristique des rotations négatives, $\lambda_0 = 0,19 \mu$.

L'influence des bandes lointaines à dichroïsme négatif est donc dominante dans le visible, pour le complexe de platine comme pour ceux de rhodium et d'iridium : voir figures 5 et 6 du mémoire (1). La grandeur de cette influence croît avec le poids atomique du métal central.

La configuration du complexe de platine obéit à la même règle que celles des composés étudiés en (1) : l'ion dérivé du *d* tartrate le moins soluble possède un effet Cotton positif dans la bande d'absorption électronique dont la longueur d'onde est la plus grande. L'accord entre les deux règles de comparaison des configurations : règle de solubilités (Werner), règle du dichroïsme circulaire (Kuhn et Bein), est donc général dans le cas des complexes de triéthylènediamine et des trioxalates. Mais on ne doit pas oublier qu'il n'en est pas toujours ainsi (4, 5).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. P. MATHIEU, *J. Chim. Phys.*, 1936, 33, 78.
- (2) A. WERNER, *Vierteljahrsschrift der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich*, 1917, 62, 553.
- (3) F. M. JAEGER, *Zeits. Krist.*, 1923, 58, 172.
- (4) J. P. MATHIEU, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 768.
- (5) F. M. JAEGER *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 1201

BIBLIOGRAPHIE

Traité élémentaire de Chimie de Lavoisier; Les Classiques de la découverte scientifique. Avant-propos de M. Henry LE CHATELIER, Membre de l'Institut. Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1937, 1 vol. 191 + XXII pages.

Il est bien difficile de résumer en quelques lignes le « Traité élémentaire de Chimie » de Lavoisier dont la publication en 1789 a

été comme le dit H. Le Châtelier dans son avant-propos, un événement capital. On y trouve en effet, à chaque instant, des idées dont la profondeur et la justesse sont restées actuelles, malgré qu'elles aient été émises il y a 150 ans, et c'est certainement là le plus bel éloge que l'on puisse faire de cet ouvrage. Aussi doit-on féliciter le patronage des « Classiques de la Découverte scientifique » et la librairie Gauthier-Villars de s'être substitués à l'Institut de France pour répondre au vœu du Professeur Donnan qui souhaitait (p. VIII) que l'on en publiât une édition à bon marché pouvant être mise dans les mains des jeunes étudiants.

Dans l'avant-propos remarquable qui précède ce Traité, M. Le Châtelier insiste beaucoup sur les mérites essentiels de Lavoisier : importance de l'emploi de la balance en Chimie, importance de la mesure des quantités de chaleur, nécessité de séparer nettement les résultats d'expérience des hypothèses qu'ils peuvent suggérer ou qui les ont précédés, définition précise de l'élément chimique, importance d'une nomenclature bien faite. Aussi ne reviendrai-je pas sur ces divers points que M. Le Châtelier a exposé beaucoup mieux que je ne saurais le faire. Mais je voudrais signaler un simple détail qui montre d'une façon que je crois particulièrement frappante, à quel point Lavoisier avait su lui-même appliquer les grands principes dont il vient d'être question. Traitant (ch. I) de l'action de la chaleur sur les corps, il assimile la cause des phénomènes observés à « une substance réelle et matérielle, un fluide très subtil » : il n'y a rien là qui puisse nous étonner puisque Sadi Carnot, par exemple, a commis la même erreur... Mais il ajoute :

« Nous avons en conséquence, désigné la cause de la chaleur, la fluide éminemment élastique qui la produit, par le nom de « calorique ». Indépendamment de ce que cette expression remplit notre objet dans le système que nous avons adopté, elle a encore un autre avantage, c'est de pouvoir s'adapter à toutes sortes d'opinions : puisque rigoureusement parlant, nous ne sommes pas obligés de supposer que le calorique soit une matière réelle : il suffit que ce soit une cause répulsive quelconque qui écarte les molécules de la matière, et on peut ainsi en envisager les effets d'une manière abstraite et mathématique ».

La simple lecture de ce paragraphe montre que Lavoisier ne s'aventurait à introduire des substances hypothétiques qu'après s'être assuré qu'il n'introduisait en réalité qu'un langage commode et que, son hypothèse fut-elle erronée, il n'y aurait cependant pas un mot à changer à son exposé.

O. ALLARD.

ERRATA

Mémoire N° 99, 1939, t. 6, p. 963 « Quelques résultats sur les solutions aqueuses électrolytiques » par Raymond LAUTIÉ.

Page 964, ligne 36, *lire* : est *au-dessus* de celle-ci ans grandes dilutions et *au-dessous* aux fortes concentrations.

LES HYDROGÉNATIONS DIRECTES SUR LE NICKEL

Conférence faite par
M. Paul SABATIER,

Prix Nobel, Membre de l'Institut,
Directeur honoraire de l'Institut de Chimie de la Faculté de Toulouse.

A la fin du dix-neuvième siècle, il n'existait aucune méthode pratique d'hydrogénation directe par l'hydrogène gazeux. On enseignait pourtant que Kuhlmann en 1831 avait transformé en ammoniac les vapeurs nitreuses, en les dirigeant, mêlées d'hydrogène, sur la mousse de platine légèrement chauffée.

Comment M. Senderens et moi avons-nous été amenés à instituer notre méthode générale d'hydrogénation directe en présence des métaux divisés et principalement du nickel ?

Le but de nos recherches était d'abord tout différent. Ludwig Mond avait depuis quelques années, réalisé la fixation directe sur le nickel divisé, obtenu par réduction de son oxyde, de l'oxyde de carbone, et préparé ainsi un corps volatil bien défini, le nickel tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Dans des conditions analogues, le fer réduit avait donné le fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Nous avions espéré que des fixations analogues pourraient avoir lieu pour les mêmes métaux à partir d'autres molécules gazeuses incomplètes, telles que l'oxyde azoteux, l'oxyde azotique, le peroxyde d'azote, l'éthylène, l'acétylène. Nous avons fait agir, à diverses températures, les oxydes d'azote sur le nickel, le fer, et aussi le cobalt et le cuivre, récemment réduits de leurs oxydes. L'oxyde azoteux, l'oxyde azotique n'ont donné lieu à aucune addition, mais seulement à une oxydation plus ou moins avancée du métal. Seul, le peroxyde d'azote donne avec le cuivre à la température ordinaire non un composé volatil, mais une matière noire solide peu stable, le cuivre nitré Cu_2NO_2 , destructible par une faible élévation de température. Le fer, le cobalt, le nickel ont fourni des corps analogues encore plus instables.

Nous nous disposions à soumettre l'éthylène et l'acétylène à des essais analogues : nous fûmes devancés pour ce dernier gaz par MM. Moissan et Moureu qui le firent réagir sur les mêmes métaux divisés, obtenus par réduction des oxydes par l'hydrogène, ainsi que sur le platine divisé. Ils observèrent que dans tous les cas, l'arrivée de l'acétylène détermine dès la température ordinaire une vive incandescence du métal dont la haute température décompose la majeure partie du gaz en hydrogène et charbon, tandis qu'une portion se condense en benzène, styrolène et autres hydrocarbures, comme dans la célèbre expérience de Berthelot. Les deux savants

attribuèrent la cause de l'incandescence à la chaleur dégagée par la fixation physique de l'acétylène dans le métal poreux, la destruction exothermique du gaz maintenant l'incandescence. S'ils avaient pris la précaution de chasser par un courant de gaz inerte, tel que l'azote, l'hydrogène inclus dans le métal, aucune incandescence n'aurait eu lieu, ainsi que nous l'avons vérifié.

J'avais interprété différemment ces phénomènes et lui avais attribué, non pas une cause purement physique, mais une cause chimique que nous estimâmes d'abord devoir être une réaction du métal sur l'acétylène, fournissant un produit destructible avec beaucoup de chaleur.

C'est donc avec cette idée, que nous devions reconnaître inexacte, que nous avons essayé l'action de l'éthylène, sur les mêmes métaux, et tout d'abord sur le nickel réduit.

Si on dirige l'éthylène sur la colonne de nickel, il n'y a à froid aucune réaction. Il n'y en a pas davantage à 100°, 200°, 250°, mais à partir de 300°, le phénomène d'incandescence et de destruction du gaz, se produit, donnant non seulement du charbon et de l'hydrogène, mais une forte proportion d'éthane, qui avait dû être engendré par hydrogénation de l'éthylène grâce à une propriété spéciale du nickel, se révélant ainsi un catalyseur d'hydrogénation : ce qui fut confirmé de suite par une expérience directe.

Un mélange à volumes égaux d'hydrogène et d'éthylène étant dirigé sur une colonne de nickel, récemment réduit, et très légèrement chauffé (30 à 40° suffisent) est transformé en éthane, sans aucune formation accessoire, et nous avons aussitôt généralisé cette aptitude hydrogénante en l'appliquant à l'acétylène ; le mélange de volumes égaux d'hydrogène et d'acétylène donne à froid sur le nickel exclusivement de l'éthylène, 2 volumes d'hydrogène avec 1 volume d'acétylène donnent de suite 1 volume d'éthane.

Le nickel n'avait subi aucune modification et pouvait servir indéfiniment.

Le cobalt, le fer, le cuivre, le platine divisé, nous ont donné des résultats analogues, quoique moins intenses.

Cette aptitude hydrogénante du nickel était-elle générale ?

Nous avons songé à l'éprouver dans un des cas d'hydrogénation les plus difficiles, l'hydrogénation du benzène. Berthelot avait appliqué à ce problème sa méthode générale d'hydrogénation par une solution concentrée d'acide iodhydrique en tube scellé à 250°, et il avait obtenu, au lieu du cyclohexane espéré, C_6H_{12} , bouillant à 80°,2, son isomère, le méthylcyclopentane bouillant à 69° qui résultait d'une transposition moléculaire, fréquente dans l'emploi du réactif iodhydrique.

Sur une trainée de nickel réduit, maintenue à une température voisine de 180°, nous avons dirigé un courant rapide d'hydrogène. Le gaz était au sortir du tube amené dans un tube en U vertical, refroidi par de la glace fondante. Le dégagement du gaz étant très régulier, si on introduit à l'entrée du tube un mince filet de benzène pur, on constate un grand ralentissement du gaz sortant. Nous nous réjouissions de ce résultat, qui semblait indiquer le succès de nos espérances, quand tout à coup le dégagement du

gaz s'arrêta presque complètement, le tube en U étant à peu près bouché par des cristaux incolores qui nous semblaient ne pouvoir être que du benzène solidifiable à 5°, parce que le cyclohexane était, à ce moment, indiqué comme solidifiable seulement à — 11°. C'est la mort dans l'âme qu'interrompant la préparation nous avons ouvert le tube en U; mais au lieu de l'odeur bien connue du benzène, les cristaux dégageaient une odeur suave, rappelant l'essence de roses. C'était du cyclohexane obtenu du premier coup sensiblement pur, dont le point de fusion est en réalité 6°,5 plus élevé que celui du benzène.

Cette heure a été une des grandes joies de ma vie.

Ce succès nous donnait la conviction de la puissance du nickel comme catalyseur d'hydrogénation directe, pour toutes les molécules volatiles au-dessous de 250° et nous sommes parvenus, M. Senderens et moi, à l'appliquer utilement dans une multitude de cas, soit qu'il y ait élimination d'oxygène par formation d'eau, avec substitution de H :

Transformation de l'oxyde azotique, et des vapeurs nitreuses en ammoniac.

Des dérivés nitrés gras ou aromatiques en amines.

De l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique en méthane.

Soit qu'il y ait seulement fixation d'hydrogène :

Hydrocarbures éthyléniques et acétyléniques en formation.

Alcools éthyléniques, en alcools saturés.

Aldéhydes grasses et aromatiques en alcools.

Acétones grasses et aromatiques en alcools.

Acides incomplets en acides saturés.

Nitriles en amines.

Carbures aromatiques, phénols, oxydes amines.

Aromatiques, passant à l'état de composés cyclaniques.

Naphtalène, acénaphène, pinène, limonène. etc, en hydrocyclo-

Et de très nombreux travaux publiés soit par moi-même et mes élèves, soit par divers chimistes en France, en Italie, en Belgique, en Allemagne, ont complété la liste des succès de la méthode, dont les applications s'étendent à tous les chapitres de la Chimie organique.

Carbylamines.

Oximes.

Anhydride phtalique.

Diphényle.

Naphtols.

Anthracène, fluorène, phénanthrène.

Pyrrol.

Quinoléine, etc.

Pourtant quelques échecs sont à signaler : d'abord l'hydrogénation directe de l'azote en ammoniac, que l'industrie est parvenue à réaliser au moyen d'un catalyseur à base de fer seulement à température et pression élevées (400 à 500°, 200 à 1000 atmosphères).

Nous avons également échoué avec l'acide benzoïque, où en présence d'un nickel très actif agissant vers 180°, il y a seulement un

début très court de réaction, sans doute arrêté par la formation de benzoate de nickel stable. Je ne fus pas plus heureux dans de nouvelles tentatives effectuées avec M. Murat. Mais avec ce dernier, j'ai pu en opérant à température plus basse ne dépassant pas 170° , réaliser l'hydrogénation des éthers hexahydrobenzoliques, qui immédiatement après leur production ont une odeur plutôt agréable, mais ne tardent pas à procurer à l'air par le fait de leur saponification lente, l'infection du laboratoire et des chimistes qui s'y trouvent.

Quelle explication ai-je donné de ces phénomènes ?

Comme mon illustre maître Marcellin Berthelot, j'ai toujours admis que la cause fondamentale des catalyses, quelles qu'elles soient, est la formation d'une combinaison temporaire très rapide de l'un des éléments de la réaction avec un corps, nommé *catalyseur*, qui est intégralement régénéré par la formation utile de la combinaison. Dans les hydrogénations directes par le nickel, l'hydrogène forme sur la surface du métal, un hydrure facilement dissociable. Si cet hydrure est mis au contact de substances capables d'utiliser de l'hydrogène, il le leur cède très rapidement, régénérant le métal qui peut de nouveau former l'hydrure et recommencer indéfiniment les mêmes réactions.

Schlenk et Weichsefelder ont pu indirectement isoler un hydrure de nickel solide brun floconneux instable. C'est un tel composé qui se formerait en couche très mince sur la surface de chaque grain du métal réduit et les investigations de certains physiciens par la diffusion des rayons X sur la surface des métaux réduits par l'hydrogène conduisent à y admettre la réalité d'une combinaison.

Si cette conception est légitime, on peut prévoir une conséquence capitale : les métaux catalyseurs d'hydrogène, nickel, cuivre, platine, etc. doivent pouvoir prendre de l'hydrogène non seulement à l'hydrogène libre, mais aussi aux matières capables d'en céder, et par conséquent doivent être des catalyseurs de déshydrogénation. C'est ce que l'expérience a vérifié, et nous avons pu ainsi instituer à côté de la méthode générale d'hydrogénation, celle de déshydrogénation, dans laquelle l'emploi du nickel est généralement moins avantageux que celui du cuivre, qui agit moins brutalement et sans dislocation profonde des molécules.

Cette inversion de l'action du nickel est quelquefois prédominante, et peut empêcher la réaction positive d'hydrogénation.

C'est le cas de la pyridine, que nous n'avons pu hydrogéner sur le nickel, sans en ouvrir la chaîne, tandis que l'hexahydropyridine est régulièrement ramenée à la pyridine sur le nickel à 300° , comme l'a montré Ciamician.

Par suite de cette action négative, la plupart des hydrogénations, obtenues par fixation simple d'hydrogène, sans formation simultanée d'eau, seront limitées par la déshydrogénation et conduiront ainsi à des réactions limitées, d'autant plus favorables à la fixation d'hydrogène que la température est moins haute.

Un exemple très net est fourni par l'hydrogénation des aldéhydes et des acétones. Un non moins instructif par celle du phénol qui pratiquée à 180° , fournit le cyclohexanol, avec une certaine dose

de cyclohexanone, mais n'a plus lieu au-dessus de 250°, le cyclohexanol étant ramené à l'état de phénol.

L'hydrogénation directe des produits volatils sur le nickel est une opération très facile à réaliser : pourtant beaucoup de chimistes ont échoué, parce qu'ils négligeaient certaines conditions absolument nécessaires.

1° Choix d'un nickel convenable ;

2° Pureté des produits ;

3° Température favorable pour la réaction.

1° On peut obtenir des nickels d'une activité extrême en précipitant par la soude une dissolution de nitrate de nickel pur, desséchant l'hydrate vert bien lavé, et le réduisant par l'hydrogène au-dessous de 300°. Ce nickel très pyrophorique doit être préparé dans le tube même au moment de l'hydrogénation ; il est très fougueux et peut dépasser le but : ainsi dans l'hydrogénation du phénol, il fournit à côté du cyclohexanol, une certaine dose de cyclohexane.

Le nickel préparé par réduction au-dessus de 400°, par exemple vers 700°, est aggloméré en grains beaucoup moins fins, et n'est guère plus pyrophorique ; mais son activité est très diminuée, et s'il peut servir à réduire les dérivés nitrés en dérivés aminés, ce n'est qu'avec une lenteur extrême qu'il pourra transformer le benzène en cyclohexane.

Brochet a utilisé sous le nom de *nickel carbonique*, un nickel réduit à température peu élevée, mais refroidi dans un courant d'anhydride carbonique sec. Ainsi débarrassé de l'hydrogène fixé sur sa surface, il n'est plus pyrophorique, quoique demeurant très actif.

On obtient un métal excellent, en dissolvant dans l'acide nitrique concentré pur le nickel du commerce (cubes ou lames), évaporant, puis calcinant le nitrate jusqu'au rouge sombre, réduisant l'oxyde noir entre 300° et 350°. L'oxyde de cuivre qu'il peut contenir n'a aucune influence nocive.

J'ai toujours employé cet oxyde en trainée peu épaisse dans le tube à réaction, et n'ai jamais trouvé aucun avantage à l'incorporer dans de la ponce remplissant toute l'épaisseur du tube.

On connaît de plus en plus nombreux dans l'histoire des catalyseurs, les exemples de leur modification utile par la présence d'autres substances qui accroissent l'activité de leur action et la vitesse des réactions provoquées. Ainsi l'addition de petites doses de cerium, thorium, glucinium, chrome, aluminium, silice, augmente la vitesse de l'hydrogénation de l'oxyde de carbone en méthane (Medsforth).

On peut penser que les travaux futurs contribueront à donner sur ce point de précieuses indications.

2° Le nickel catalyseur peut être justement comparé à un ferment et comme pour les ferments vivants, il suffit souvent de doses infinitésimales de certaines substances pour en atténuer, puis en supprimer l'activité fonctionnelle. Le soufre, le chlore, le brome, l'iode figurent parmi ces poisons dont la présence doit être soigneusement évitée, soit dans le métal, soit dans l'hydrogène, soit dans la matière soumise à l'hydrogénation.

L'hydrogène fourni dans les tubes d'acier du commerce, est suffisamment pur. Les traces d'oxygène qu'il peut contenir, ainsi que celles qui ont pu s'introduire par endosmose au travers des tubes de caoutchouc de l'appareil, n'ont aucun inconvénient, et seraient même, d'après certains chimistes, plutôt favorable à l'activité du métal.

Mais très souvent les matières soumises à l'hydrogénation contiennent des traces d'impuretés suffisantes pour tuer le métal.

Le benzène qui n'est pas absolument privé de thiophène, refuse de se transformer en cyclohexane. Une proportion infime de brome rend le phénol incapable de se changer en cyclohexanol.

Pourtant dans beaucoup de cas, comme dans les organismes vivants, la fonction protège l'organe.

Les acides crotonique, oléique, peuvent être hydrogénés en acides butyrique, stéarique, sans altération notable du métal.

Bien plus, un courant d'hydrogène passant dans une solution benzénique d'iode, a pu pendant plusieurs heures fournir en même temps du cyclohexane et de l'acide iodhydrique, produits simultanément au contact du nickel, qui toutefois finit par se transformer en iodure.

3° Le maintien d'une température convenable dans le tube à nickel est une condition très importante du succès.

Certaines hydrogénations (éthylène, acétylène, oxyde azotique) ont lieu dès la température ordinaire, mais le plus souvent il faut chauffer, et dans la plupart du cas, la température de 180° est la plus favorable à la rapidité de l'action. Parfois une température plus haute est nécessaire : la transformation de l'anhydride carbonique en méthane n'a lieu pratiquement qu'au-dessus de 230° et n'est rapide que vers 300°.

Une température trop élevée a pour effet d'accroître les réactions inverses de déshydrogénations et fréquemment de provoquer des scissions ou dislocations moléculaires. Au-dessus de 250°, l'oxyde de carbone est transformé de plus en plus vite en carbone et anhydride carbonique.

La modification bien réglée de la température permet souvent de réaliser deux formations successives distinctes. La naphthalène à 175° se change en décahydronaphtalène, à 200°, il ne fournit que le tétrahydronaphtalène.

L'anthracène au-dessous de 200° peut conduire au perhydrure $C_{14}H_{24}$; à 200°, il ne donne que l'octohydrure $C_{14}H_{18}$; à 260°, on n'obtient que le tétrahydrure $C_{14}H_{14}$.

Avec un bon nickel, une température bien réglée, des substances pures, l'hydrogénation peut se poursuivre pendant un temps très long sans diminution du rendement. Nous avons pu pendant plus d'un mois, nous servir du même tube à nickel pour réaliser des hydrogénations variées, l'appareil étant refroidi dans un courant d'hydrogène, à condition de chasser auparavant toute la substance existant dans le tube.

Mais les gens les mieux portants vieillissent et finissent par mourir. Quelque soin que l'on puisse mettre à écarter toute matière toxique, des traces finissent à la longue par arriver. D'ailleurs,

par le fait de la réaction elle-même, des doses infinitésimales de produits goudronneux ou charbonneux très condensés finissent par s'accumuler sur les surfaces actives, et gênant leur contact avec les vapeurs et avec l'hydrogène, rendent peu à peu la fixation moins rapide. Ces formations sont d'autant plus importantes que le nickel est plus actif, et c'est pour cela que les nickels trop fougueux s'affaiblissent très vite.

La méthode d'hydrogénation que nous venons de décrire, s'applique aux substances amenées à l'état de vapeurs, sous la pression ordinaire, à des températures ne dépassant pas 300°. Les conditions en seraient profondément modifiées, si l'on opérait sous des pressions différentes, inférieures ou supérieures à la pression atmosphérique.

Dans le cas très fréquent de réactions réversibles, la limite de la fixation d'hydrogène, qui est diminuée par l'élévation de température, sera aussi diminuée par l'abaissement de pression, augmentée au contraire par l'emploi de hautes pressions. Mais l'appareillage devient dans les deux cas très complexe, et la méthode perd ainsi l'un de ses avantages les plus précieux.

Toutefois Grignard et Escourrou ont pu tirer un parti très intéressant de l'emploi des basses pressions. L'abaissement de la pression diminue l'activité du métal, de même que le fait l'élévation de température ; et cet affaiblissement peut être utile dans quelques cas. L'aldéhyde benzoïque hydrogénée sur le nickel à 200° sous la pression ordinaire fournit exclusivement du toluène ; tandis qu'en opérant sous 20 mm. de pression, l'hydrogénation s'arrête à l'alcool benzylique.

Sous une pression réduite à 300 mm. à la température de 300°, les chlorures acides sont transformés en aldéhydes.

Les hautes pressions peuvent donner des résultats très avantageux, mais s'appliquent surtout aux hydrogénations réalisées en phase liquide.

Nous avons expliqué l'action catalytique du nickel réduit par la production sur la surface de ses grains d'une sorte d'hydrure de nickel instable se formant très vite et se détruisant très vite en hydrogénant la substance.

Cette notion n'implique pas nécessairement l'état gazeux de la matière transformable et la même réaction pourra être accomplie sur une matière liquide intimement mélangée au métal chargé d'hydrogène. Pour que le gaz puisse arriver au contact du métal, il faut que sa solubilité dans le liquide, très faible sous la pression ordinaire soit rendue suffisamment forte par l'application d'une haute pression. Une agitation énergique et continue du mélange doit renouveler constamment le contact entre le catalyseur, le gaz et le liquide.

Les résultats fournis par le nickel, dans l'hydrogénation industrielle des huiles, qui sont ainsi transformées en graisses, ont été excellents. Mais dans les laboratoires l'hydrogénation en phase liquide est plus avantageusement pratiquée avec d'autres catalyseurs, platine colloïdal de Paal, noir de platine, noir de palladium,

etc., qui ont fourni à un grand nombre de chercheurs une multitude de résultats très importants.

Je m'excuse, Messieurs, d'avoir abusé de votre patience. Les méthodes d'hydrogénation directe sur les métaux divisés sont entrées aujourd'hui dans la pratique courante des laboratoires, et vous étiez aussi documentés que moi-même sur ce sujet.

La théorie que j'ai indiquée pour expliquer ces réactions a été très discutée. On a proposé d'autres théories plus ou moins complexes basées sur les conceptions modernes des atomes. J'ai conservé jalousement ma théorie de la combinaison temporaire : c'est elle qui m'a guidé dans mes travaux, aussi bien pour l'hydrogénation que dans ceux relatifs aux catalyses de déshydratation. Comme l'a dit si justement Poincaré : « Une théorie est bonne, tant qu'elle est utile ». Les théories passent, seuls les faits demeurent.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 MAI 1939.

Présidence de M. H. GAULT, Vice-Président

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

MM. BERKEM, MOREAU (JACQUES), MOREAU (JOSÉ), PENAU, YANCOVITCH, LEROUX et INDUSTRIAS REUNIDAS F. MATARAZZO.

Est présenté pour être nommé membre :

M. FRANZ MATHIEU, Docteur en médecine, Assistant à l'Université, 79, rue Fond-Pirette, Liège (Belgique), présenté par MM. DELAËY et CHAMPRTIER.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Contribution à l'étude des solubilités et séparation dans les verres. Thèse de Doctorat ès sciences physiques, par M. Marc FOËX, Paris 1939.

Contribution à l'étude des moments électriques dans quelques séries homologues en chimie organique. Thèse de Doctorat ès sciences physiques, par M. P. TRUNEL, Paris 1939.

Synthèse et propriétés cardiotonique du diéthylaminoéthoxy-2-diphényle et des dérivés voisins, par M. Herbert STRICKLER, Docteur de l'Université, Paris 1938.

Dégradations et condensations thermiques des composés β -oxyéthyléniques d'après le cas particulier de l'acide ricinoléique, par M. A. BARBOT. Thèse de Doctorat ès sciences Physiques, Paris 1937.

M. le PRÉSIDENT fait part du décès de M. Max POLONOVSKI et donne la parole au Secrétaire Général, M. DELAËY qui lit la notice suivante :

Nous apprenons le décès de M. Max POLONOVSKI, Docteur ès sciences, Membre de notre Société depuis 1893. Organicien distingué, collaborateur de NOELTING, Professeur à l'Ecole de Chimie de Mulhouse, et de PETIT, Industriel, il débuta dans la recherche par quelques travaux de synthèse remarquables, tels que l'étude de la condensation du glyoxal avec divers esters, puis il aborda avec un brillant succès le chapitre des alcaloïdes qui fut, pendant un demi-siècle, son domaine de prédilection. Plus tard, la collaboration avec NITZBERG et surtout avec son fils, notre collègue Professeur à la Faculté de Médecine, fut particulièrement fructueuse : les travaux minutieux qu'ils entreprirent sur les alcaloïdes de la fève de Calabar, sur la série de la pilocarpine, sur ceux du groupe

du tropéane et bien d'autres, aboutirent à cette découverte importante des aminoxydes d'alcaloïdes ou géalcaloïdes, c'est-à-dire de dérivés à toxicité atténuée. En outre, ces recherches fixèrent définitivement la constitution de la pilocarpine et celle de l'ésérine; une synthèse partielle de ce dernier alcaloïde fut même réalisée. La plupart des mémoires sur ces questions complexes et délicates ont été publiés dans notre *Bulletin*.

Dimanche dernier, M. Max POLONOVSKI discutait encore avec son fils de recherches en cours; il fut soudainement terrassé, dans la soirée, par le mal qui devait l'emporter.

La Société prie le Professeur POLONOVSKI et sa famille d'agréer l'expression de ses condoléances émues, jointe à celle de ses sentiments très attristés.

M. le PRÉSIDENT remet aux applaudissements de l'assistance le *prix Adrian* à M. GUILLEMONAT et le *prix Ancel* à M. DE BECO.

M. DELÉPINE fait deux communications, l'une sur l'*antioxydation des composés sulfurés organiques*, l'autre sur l'*action chlorurante du chlorure d'ammonium vis-à-vis des métaux de la famille du platine*.

M. DELÉPINE a examiné des tubes scellés préparés en 1912 et contenant divers composés sulfurés avec de l'oxygène ou de l'air. Ni l'oxygène, ni la matière sulfurée n'avaient disparu totalement.

En calcinant un mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure de césium dans une capsule de platine, celle-ci est fortement attaquée; on récolte du chloroplatinite de césium. D'où, une série d'expériences analogues en creuset de porcelaine avec les mousses des métaux de la famille du platine. Avec Rh, Pd, Ir, Pt, on a des chlorurations importantes. M. Delépine donne une théorie de la réaction.

M. SERVIGNE expose *quelques résultats relatifs à la recherche fine des éléments rares par luminescence*.

Dans cette communication, seront décrites de nouvelles adaptations du phénomène de photo-luminescence à l'examen des terres rares phosphorogènes.

Il sera fait successivement état des points suivants :

Choix approprié d'un *diluant*, le tungstate de calcium;

Température sélective des émissions intéressantes;

Enfin, *mode particulier d'excitation*, où la radiation ultra-violette $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ se trouve être dominante.

C'est le concours de ces différentes circonstances qui permet d'opérer de manière simple et expéditive, la détection de la plupart des éléments rares, en micro-quantités de l'ordre de 10^{-9} g.

M. AMIEL, en son nom et celui de M. J. BARRIOL, communique sur l'*action des monoacides organiques sur leurs sels cuivriques vers 230° et la préparation des sels cuivreux des acides gras*.

Les auteurs ont constaté que lorsqu'on chauffe les sels cuivriques de ces acides avec un excès d'acide libre, en tube scellé, on observe ceci : la solution verte ou bleue se décolore au voisinage de 230° ; il y a formation d'un sel cuivreux et précipitation d'un peu de cuivre métallique. Au cours du refroidissement à l'abri de l'air, il y a, pour les acides possédant un petit nombre d'atomes de carbone, retour d'une très petite quantité du sel cuivreux à l'état cuivrique ; le cuivre reste inaltéré ; le sel cuivreux qui cristallise est blanc, très altérable à l'air surtout en présence d'acide.

La température de transformation dépend de la vitesse de chauffage (la réaction n'est pas instantanée) et des proportions relatives d'acide et de sel. Toutefois, il est remarquable que dans de très larges limites, elle est de 240° pour l'acétate et comprise entre 225° et 235° depuis le propionate jusqu'au stéarate cuivrique (dernier sel étudié). La présence d'un groupement phényl substitué à un hydrogène du carbone voisin de CO_2H abaisse d'une quarantaine de degrés cette température de décoloration.

Si on opère à l'air libre (lorsque le point d'ébullition de l'acide est assez élevé), on observe encore la décoloration avec passage au sel cuivreux précipitable par un courant d'acétylène ; mais, au cours du refroidissement, la réoxydation du sel cuivreux est totale.

Les sels cuivreux isolés feront l'objet d'une publication ultérieure. Les auteurs ont étudié le mécanisme de ces réactions.

M. J. A. GAUTIER fait une communication sur *quelques α -pyridones N-substituées et les propriétés du noyau α -pyridonique*.

Outre les α -pyridones hydroxyalcoylées de formule générale $(\text{C}_5\text{H}_4\text{ON})(\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{R})$, qu'il a précédemment décrites, l'auteur a préparé certaines α -pyridones hydroxyalcoylées $(\text{C}_5\text{H}_4\text{ON})\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}_2\text{OR}$. Les réactions des groupements oxhydrlés supportés par l'atome d'azote sont très régulières dans les composés de la première série, beaucoup moins dans ceux de la seconde, qui sont peu stables.

Toutes ces α -pyridones sans distinction de série s'hydrogènent facilement par catalyse en se transformant en α -pipéridones correspondantes dans lesquelles les propriétés de la chaîne à l'azote sont conservées.

Le noyau α -pyridonique, qui se comporte comme un système insaturé vis-à-vis de l'hydrogène, réagit cependant, vis-à-vis du brome, à l'instar des composés benzéniques (substitution en 3-5 sans formation de dérivés d'addition stables).

La formule pyridonique de Decker rend compte, mieux que la formule à pont d'oxygène de O. Fischer, des propriétés refractométriques du cycle α -pyridonique.

ASSEMBLÉE ANNUELLE.

Notre réunion annuelle a eu lieu les 24 et 25 mai en commun avec les Sociétés de Chimie biologiques, de Chimie physique, de Chimie

industrielle et du Centre de perfectionnement technique. Six Conférences-Discussions sur quelques aspects de l'hydrogénation fut le thème choisi en accord avec les groupements précités.

La séance d'ouverture fut présidée par M. JAVILLIER, Membre de l'Institut, Président de la Fédération Nationale des Associations de Chimie de France, qui souhaita la bienvenue à nos conférenciers et présenta M. SÉBASTIEN, Membre de l'Institut. Le Doyen de la Chimie française, revivant avec enthousiasme ses travaux consacrés par l'attribution du prix Nobel, rappela les circonstances fortuites de sa découverte, puis, exposa devant un auditoire particulièrement nombreux et attentif « *les hydrogénations directes sur le nickel* » qu'il a réalisées avec l'Abbé SENDERENS et, par la suite, avec MAILHE et d'autres collaborateurs. Les applaudissements ne furent pas ménagés à celui que la Société Chimique est fière de compter parmi ses Membres d'Honneur et qui, malgré son grand âge, avait accepté de faire la première Conférence de ses journées.

La seconde Conférence fut présidée par M. G. DUPONT, notre sympathique Président. Il présenta M. R. PAUL, Professeur à la Faculté libre des Sciences d'Angers, un des meilleurs représentants de la jeune école en matière d'hydrogénation. Celui-ci dressa un compte rendu très fidèle de l'emploi du « *nickel de Raney* ». De tous les catalyseurs complexes à base de nickel, le nickel de Raney est certainement le plus employé à l'heure actuelle. Sa préparation facile, sa grande activité à basse pression et à basse température, justifient amplement la faveur dont il jouit dans les laboratoires. Des travaux récents ont d'ailleurs fait ressortir certaines particularités de sa structure qui vraisemblablement sont à l'origine de ce pouvoir catalytique rappelant beaucoup celui du platine. Moins coûteux et plus robuste que le noir de platine, le nickel de Raney permet en effet de réaliser la plupart des hydrogénations effectuées à l'aide de ce catalyseur ; dans de nombreuses circonstances, il se révèle bien plus sélectif et permet de limiter la réaction à des groupements déterminés d'une molécule. En outre, son action ne se borne pas à l'hydrogénation des liaisons multiples, il semble en effet susceptible d'agir dans certaines réactions qui procèdent par migration d'atomes d'hydrogène. C'est sans doute à ce caractère d'agent mobilisateur de l'hydrogène qu'il faut rapporter plusieurs transpositions ou dédoublements provoqués par le nickel de Raney.

Le lendemain 25 mai, nous eûmes la bonne fortune d'entendre le Professeur V. N. IPATIEFF de la Northwestern University de Chicago, autre pionnier des débuts de l'hydrogénation. Il traita du sujet suivant : « *Le cuivre, catalyseur de l'hydrogénation du benzène* », examinant successivement les faits résumés ci-après :

1. Les activités hydrogénantes de plusieurs préparations de cuivre ont été comparées d'après les bases de leur composition chimique, leurs conditions de réduction et leurs structures physiques, cette dernière étant déterminée par examen microscopique et par la méthode d'émanation ;

2. L'activité hydrogénante du cuivre dépend beaucoup de traces d'impuretés présentes, particulièrement du nickel ;

3. Le cuivre préparé à partir d'oxyde de cuivre contenant 0,1 0/0 d'oxyde de nickel hydrogène facilement le benzène à 225° et sous la pression ordinaire ;

4. Le cuivre pur préparé à partir d'hydroxyde ou de carbonate précipités et ne contenant pas moins de 0,2 0/0 d'oxygène, hydrogène facilement le benzène à une pression superatmosphérique, mais faiblement à la pression atmosphérique ;

5. Le cuivre pur obtenu par la réduction des ions cuivre par l'hydrogène sous pression et consistant en large micro-cristaux (0,05 — 0,5 mm.) ne catalyse pas l'hydrogénation du benzène à la pression atmosphérique ou sous pression superatmosphérique.

6. La présence de 0,1 0/0 d'oxyde de chrome augmente l'activité catalytique du cuivre et augmente sa surface telle qu'elle est mesurée par la méthode d'émanation.

7. La température initiale à laquelle le catalyseur de cuivre perd rapidement son activité hydrogénante est 350–400°.

8. L'effet désactivant de la température est accompagné par une perte de surface ainsi qu'il est démontré par le pouvoir émanant.

Des applaudissements nourris saluèrent notre éminent collègue qui ne cacha pas sa satisfaction de se trouver parmi nous.

A ces trois conférenciers, invité par la Société Chimique, fut remise une médaille à l'effigie de LAVOISIER : leurs exposés seront intégralement publiés dans notre *Bulletin*.

La Société de Chimie physique avait demandé à M. AUBEL, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, une conférence sur « *les phénomènes d'hydrogénation en biologie* ». De son côté, la Société de Chimie industrielle et le Centre de perfectionnement technique avaient invité M. E. F. ARMSTRONG, Membre de la Royal Society qui développa les « *applications techniques de l'hydrogénation* ».

Notre réunion coïncidait avec le 25^e anniversaire de la fondation de la Société de Chimie biologique et, à cette occasion, deux conférences furent faites : l'une par le Professeur THUNBERG, de l'Université de Lund ; « *Sur le rôle de l'hydrogène actif et sur celui de l'eau dans les phénomènes d'oxydation biologique* » et l'autre par notre collègue, le Professeur POLONOVSKI sur : « *Vingt-cinq ans de Chimie biologique* ».

Le banquet, réunissant plus de 300 convives, eut lieu sous la présidence de M. Maurice NICLOUX, Président-Fondateur de la Société de Chimie biologique. Plusieurs discours furent prononcés et nous reproduisons ci-après celui de notre Président G. DUPONT.

Mesdames, Messieurs ;

J'ai reçu, il y a quelques jours, de l'Universal Oil Products Co, de Chicago, une lettre dont je traduis ici le passage le plus important :

« Nous avons appris que le Professeur IPATIRFF et le Professeur SABATIER devaient se rencontrer dans une manifestation de la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE, à Paris.

« Les soussignés, collègues et collaborateurs du Professeur IPATIEFF, considèrent qu'un tel événement a une valeur historique. »

Cette opinion est partagée, j'en suis certain, par tous les chimistes qui sont ici présents. La SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE s'enorgueillit d'accueillir aujourd'hui, ici avec les Sociétés amies, des hôtes aussi illustres que les Professeurs SABATIER et IPATIEFF. Elle est fière de rappeler aussi que le Professeur SABATIER est depuis 60 ans un de ses membres.

SABATIER et IPATIEFF sont, sans contredit, les pères de la plus étonnante, de la plus fertile des découvertes de la Chimie moderne, la catalyse. Certes, d'autres chimistes avant eux ont utilisé ou subi les effets de la catalyse. Mais c'est à SABATIER et à IPATIEFF que revient le mérite d'avoir, dans les domaines différents et à peu près simultanément, mis en relief les effets de cette extraordinaire « action de présence ». Ils ont découvert cet arbuste sauvage dans des terrains pourtant déjà bien prospectés, et ils ont su en pressentir la valeur, l'étudier, le cultiver, en somme, le domestiquer.

Et depuis cette époque (il n'y a pas 40 ans), l'arbuste a singulièrement poussé ; il est devenu arbre puis forêt, et il recouvre de son ombre, aujourd'hui, à peu près tout le domaine de la Chimie.

Non seulement au laboratoire, mais plus encore dans l'industrie, la catalyse a provoqué une extraordinaire révolution.

En s'en tenant au seul domaine de la chimie organique, faut-il rappeler l'hydrogénation des composés non saturés ou benzéniques, des corps gras, de l'oxyde de carbone, etc., découlant de l'ensemble merveilleux des travaux de SABATIER et de ses collaborateurs (parmi lesquels je m'en voudrais de ne pas rappeler ici SENDERENS dont récemment nous pleurons la disparition) ?

Faut-il, entrant dans le domaine des grandes réalisations industrielles, dans lesquelles excellent nos amis américains, faut-il rappeler celle des industries dites de cracking ou celle de l'hydrogénation de la houille, industries nées des magnifiques études d'IPATIEFF sur l'action des hautes températures et des hautes pressions dans la catalyse ? Faut-il rappeler les industries pins extraordinaires encore qui, par la synthèse totale, permettent aujourd'hui à l'homme, au départ du charbon, de l'eau et de l'air, de se procurer en quantités illimitées les matériaux organiques dont il a besoin : carburants de synthèse, caoutchouc, matières plastiques, acides gras et dérivés ?

Partout, dans ces industries, la catalyse règne en maîtresse incontestée. Il suffit, pour s'en rendre compte, de lire l'extraordinaire floraison de brevets où les formules de catalyseurs tiennent, le plus souvent, la plus grande place.

Certains reprochent à cette nouvelle reine que s'est donnée la Chimie, son caractère fantasque, ses caprices inattendus qui, à côté d'heures heureuses telles que celles que nous rappelait SABATIER si souvent, déçoivent les chercheurs. Il est à penser que ce défaut est encore un défaut de jeunesse qui s'atténuera rapidement avec l'âge. Le rôle des catalyseurs est encore mystérieux et quand nous le comprendrons mieux, nous éviterons certainement beaucoup de déceptions.

A ce point de vue, nous devons encore au Professeur IPATIEFF d'avoir mis en lumière le rôle des promoteurs, ces catalyseurs au second degré. Je pense que c'est en éclaircissant le rôle si important de ces promoteurs que l'on arrivera à mieux comprendre le mécanisme même de la catalyse ; et ce jour-là, aura certainement disparu le caractère encore trop souvent empirique de la recherche des catalyseurs.

Bien que M. JAVILLIER, en tant que président de la Fédération, soit chargé d'adresser à nos conférenciers les remerciements des Sociétés organisatrices, il me permettra, au nom de la doyenne de celles-ci, d'exprimer plus particulièrement à ses deux hôtes illustres de ce jour, MM. SAEATIER et IPATIEFF, notre fierté de les avoir tous deux parmi nous, de leur dire notre reconnaissance profonde de nous avoir procuré cette joie et nos vœux les plus chers de les voir poursuivre encore pendant de longues années leur labeur si fécond et glorieux.

Comme je le disais hier au soir, en vous présentant notre sympathique collègue Raymond PAUL, la Société CHIMIQUE a voulu qu'un jeune vienne exposer également les données récentes d'une technique d'hydrogénation. Il est tout naturellement associé à ces sentiments de reconnaissance de la Société CHIMIQUE DE FRANCE.

SÉANCE DU 9 JUIN 1939.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société : M. Franz MATHIEU.

Sont présentés pour être nommés membres :

M^{lle} FLEURY-LARSONNEAU (Andrée), Licenciée ès sciences, 22, rue de Pontoise, Paris (5^e), présentée par MM. DELÉPINE et DUFRAISSE.

M. DROUINEAU (Gustave), Ingénieur-agronome, Directeur de la Station de Recherches chimiques et d'Analyses du Centre de Recherches agronomiques de Provence, Route du Cap, Antibes (Alpes-Maritimes), présenté par MM. BURGEVIN et BOISCHOT.

M^{lle} GUELFI (Josèphe), Docteur ès sciences, Ingénieur-chimiste I. C. M., 88, rue du Cherche-Midi, Paris (6^e), présentée par MM. KLING et LEPAPE.

M^{lle} IVANOFF (Nina), Licenciée ès sciences, 103, rue Caulaincourt, Paris, présentée par MM. AUGER et HACKSPILL.

M. LECOMTE (Jean), Docteur ès sciences, 6, rue de l'Alboni, Paris (16^e), présenté par MM. COTTON et DARMOIS.

Un pli cacheté a été déposé : le n° 786, par M. Guy HILLY (6 juin 1939).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Théorie et pratique du séchage industriel, par M. Paul RAZOUS, 4^e édition, Paris, Dunod, 1939.

Le contrôle chimique en distillerie, par MM. Ch. MARILLER et J. GROSFILLEY. Préface de M. F. DURIEZ, Président honoraire du Syndicat des fabricants d'alcools, Paris, Dunod, 1939.

Nous avons appris avec un vif regret la mort d'un de nos anciens Présidents, Ed. BLAISE, Professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Paris. En l'absence de notre Président, M. G. DUPONT, notre Vice-Président, M. Marc TIFFENEAU a prononcé, au nom de la Société, le discours suivant :

La Société Chimique de France porte, en ce jour, un très lourd et très douloureux deuil, celui d'un de ses membres les plus éminents le P^r Edmond BLAISE qui pendant de longues années siégea assidûment au sein de son Conseil et qui, en 1922, fut élevé au fauteuil de la présidence et l'occupa avec autorité et éclat.

Né à Montreuil-sous-Bois en 1871 d'un père qui, avec la plus grande distinction, exerçait dans cette ville la profession pharmaceutique, Edmond BLAISE se décida de bonne heure à embrasser la carrière paternelle. Il entra à la Faculté de Pharmacie en 1891 au moment où l'un des jeunes agrégés de cette Faculté, Auguste Behal, venait d'introduire l'enseignement de la théorie et de la notation atomiques, en un cours resté célèbre qui devait exercer une impression profonde sur toute une génération d'étudiants et influencer fortement, en France, le développement de la chimie.

BLAISE fut aussitôt séduit par la parole vivante et enflammée du Maître, et la forte empreinte qu'il reçut décida de sa vocation de chimiste. Reçu interne en pharmacie des hôpitaux en 1892, il dut attendre une année avant qu'une place devienne vacante à l'hôpital Ricord où M. Behal, pharmacien en chef, avait son laboratoire; c'est seulement en 1893 qu'il devint l'élève du Maître dont il allait bientôt s'efforcer de suivre les traces et dont il devait par la suite se montrer le plus brillant disciple.

Dès ses débuts il est associé par son Maître aux travaux déjà avancés de celui-ci sur le camphre et ses dérivés dont la structure était alors toujours controversée, et c'est à la Société Chimique de France dont BLAISE venait d'être nommé membre que fut communiqué, le 28 juin 1895, les premiers résultats de cette collaboration.

M. Behal pressentant alors les qualités remarquables de son élève et voulant assurer à celui-ci sa pleine indépendance, décide au risque d'interrompre une collaboration déjà fructueuse, de l'adresser au professeur Friedel à la Sorbonne. Et bientôt se succèdent une série de magnifiques travaux qui conduisent BLAISE à sa thèse de doctorat ès sciences et qui lui valent presque aussitôt, sa nomination comme Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.

Voilà donc notre jeune chimiste, à peine âgé de trente ans, devenu Maître à son tour et s'appêtant à se poser lui aussi en

Chef d'Ecole. Déjà la qualité de son œuvre dénote un technicien des plus habiles et un théoricien des plus sûrs, parfois même des plus audacieux. Pendant dix années, de Lille, puis de Nancy, où il est nommé quelques années plus tard, il enverra à notre *Bulletin*, non seulement une importante moisson de travaux qui montrent à la fois son activité inlassable et l'originalité de ses idées, mais aussi un nombre considérable d'extraits tirés des mémoires étrangers, qui témoignent de sa grande capacité de travail et de sa volonté de coopération à l'œuvre commune de la documentation chimique.

En 1910, BLAISE, dont la réputation comme chef d'Ecole est désormais solidement établie, est nommé Maître de conférence à la Faculté des Sciences de Paris. Dès lors la Société Chimique de France va pouvoir profiter largement de sa présence à la fois par l'intérêt de ses communications aux séances et par son activité au Conseil de la Société. Dès 1911, dans une magnifique conférence sur les dérivés organiques mixtes du zinc, il expose l'ensemble de ses recherches sur ce sujet qui lui était particulièrement cher.

Puis le voilà formant de nouveaux élèves et abordant d'autres sujets quand la guerre vint interrompre ses recherches. Après l'armistice il se remet au travail. Mais voici que BLAISE, qui avait déjà payé un lourd tribut à la Science dans un accident de laboratoire, contracte une maladie pulmonaire qui l'exile pendant deux ans et qui, à son retour, lui interdit toute vie active au laboratoire.

Il publie cependant encore quelques travaux avec son élève et dévouée collaboratrice, M^{lle} Montagne; mais il lui faut bientôt abandonner définitivement les recherches qu'il avait jusque-là continuées avec une admirable énergie. Il se consacre alors entièrement au développement de l'industrie chimique et par là s'efforce d'apporter son précieux concours à la Défense nationale.

C'est là, alors qu'il accomplissait vaillamment sa tâche, qu'est venue le frapper en pleine activité une nouvelle et redoutable affection.

Par l'œuvre qu'il a accomplie, par les hommes qu'il a formés et enfin par les idées qu'il a semées, BLAISE laisse dans la science chimique un magnifique exemple qui a été et restera des plus féconds.

Et maintenant que j'ai parlé de la carrière et de l'œuvre d'Edmond BLAISE qu'il me soit permis de dire quelques mots de l'homme et de son caractère. Tel je l'ai entrevu en 1892, alors qu'il présidait avec une autorité ferme et qui déjà en imposait la Section de Pharmacie de l'Association générale des Etudiants, tel il est resté toute sa vie : homme de devoir et de grand caractère et surtout homme d'action au jugement toujours sûr, à la décision prompte et sachant montrer dans l'exécution une rare énergie.

Sous des dehors parfois sceptiques et parfois même déconcertants, mais n'excluant point un esprit constructif et même un certain altruisme, il cachait un tempérament vibrant, une foi ardente qu'il savait communiquer à ses élèves.

Dans cette vie si absorbée où, malgré l'affection d'une sœur aînée dont les enfants le chérissaient, BLAISE restait un isolé, il lui aurait manqué les plus douces joies du cœur ainsi que le charme et la paix du foyer s'il n'avait trouvé, dans la femme d'un de ses camarades d'internat mort prématurément, une agréable compagne, dont le fils, après la mort de sa mère, entourait son beau-père des soins les plus constants et les plus affectueux.

* * *

« Mon cher Edmond BLAISE, mon grand aîné et mon dévoué camarade d'internat, la Société chimique de France, en déléguant l'un de ses vice-présidents qui compte parmi tes plus anciens et fidèles amis, a tenu à ce que ce soit l'un de ceux qui ont toujours été près de ton cœur qui, en ce jour, t'adresse en son nom un touchant et suprême adieu. Que ton dernier sommeil soit bercé par cette douce pensée que ton souvenir vivra dans la mémoire des chimistes et que la Science à laquelle tu as consacré toute ton existence restera éternellement l'idéal que poursuivront, au sein de notre Société chimique aussi bien qu'au dehors, tous ceux qui, brûlant comme toi de la flamme la plus ardente, s'efforceront, à ton exemple, d'en cultiver les divers domaines et qui auront, comme toi, la foi la plus entière en ses destinées. »

M. P. RENAUD, au nom de M. G. COSTEANU et au sien, expose « *l'action de l'eau sur le sodium, le cuivre et le mercure* ».

Après avoir trouvé un mode opératoire permettant de faire passer un gramme de vapeur d'eau sur une surface polie de sodium, sans que celle-ci soit modifiée, et montré que cette inaction s'explique, si on admet que les chocs efficaces sont rares, les auteurs ont cherché à augmenter la probabilité de réaction des molécules d'eau. L'intervention d'une décharge électrique permet d'augmenter cette probabilité dans des proportions suffisantes pour que la réaction de l'eau sur le sodium soit visible au bout de quelques minutes.

Dans les mêmes conditions l'eau réagit sur le cuivre à la température ordinaire, et sur le mercure à basse température. On a pu décomposer cette dernière réaction et mettre en évidence la formation d'eau oxygénée et d'ozone.

La méthode d'analyse des gaz employée permet de déceler le millionième de milligramme et pourrait, avec quelques précautions, indiquer le milliardième.

M^{lle} S. VEIL communique « *Sur quelques périodicités résultant d'attaque de phase solide* ».

Exposé de deux ordres d'expériences conduisant à des anneaux par des mécanismes différents. Eventualité d'interventions interfaciales parmi les facteurs des périodicités de distribution.

1° Distribution rythmique de chromate d'argent, produit de corrosion de particules en suspension :

On produit des anneaux de Liesegang non seulement, comme il est connu, par dépôt d'une goutte de nitrate d'argent aqueux sur de la gélatine imprégnée d'une solution colloïdale de chromate d'argent, mais aussi lorsque, toutes les conditions restant les mêmes, les particules en suspension de ce dernier composé sont de dimensions appréciables, fournies par simple broyage au mortier, et dispersées ensuite du fait du pouvoir peptisant du gel. Des anneaux de chromate d'argent ont été en outre obtenus par attaque appropriée d'autres suspensions grossières : par exemple par dépôt d'une goutte de nitrate d'argent sur de la gélatine retenant de la poudre de chromate de zinc, ou encore par dépôt d'une goutte de chromate de potassium sur de la gélatine retenant de la poudre de borate d'argent. La périodicité de distribution, qui se montre nettement discernable de la réaction en œuvre, semble conditionnée, dans une large mesure, par les actions capillaires, à l'interface des particules de chromate d'argent formé et du milieu ambiant. Ces actions, présentement, régiraient le véhiculage des fragments de corrosion détachés de la phase solide attaquée, assurant leur entraînement ultime dans les strates successives.

2° Périodicités d'emprunt, dérivant d'une distribution rythmique primaire de chromate d'argent :

L'attaque, par réactifs convenables, d'anneaux de chromate d'argent préalablement formés dans la gélatine conduit, pour d'autres composés, à des périodicités d'emprunt. Le processus est observable à la faveur de co-précipitations, réalisées par dépôt d'une goutte d'un mélange de bromure et de chromate de potassium sur de la gélatine imprégnée de nitrate d'argent, ou encore par dépôt d'une goutte d'un mélange des nitrates d'argent et de plomb sur de la gélatine imprégnée de chromate de potassium. Les produits de réaction sont d'inertie suffisante pour se trouver immobilisés dans les strates occupées antérieurement par le chromate d'argent, d'où les périodicités d'emprunt manifestées par le bromure d'argent et par le chromate de plomb. Le mécanisme des périodicités d'emprunt serait susceptible d'être invoqué en vue de l'interprétation des morphocatalyses (catalyses de forme), récemment signalées par Liesegang.

M. Foëx indique les résultats d'une « étude de la trempe des verres borosodiques ».

L'auteur examine les variations de densités, à 20°, des verres boro-sodiques trempés et recuits en fonction de la teneur en alcali. Les résultats ainsi obtenus mettent en évidence la présence probable dans ces verres des composés $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ et celle moins certaine du borate $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, tous ces corps étant connus à l'état cristallisé. D'autre part la courbe représentant les accroissements moyens des volumes spécifiques des verres nor-

maux en fonction de la teneur du verre en alcali, présente des particularités beaucoup plus accentuées que celle obtenue avec les accroissements correspondants des verres trempés.

Les spectres de diffraction de rayons X du composé $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ vitreux (trempé et recuit) et cristallisé (dévitrifié) ont été effectués. Les bandes diffuses obtenues avec les verres sont beaucoup plus intenses dans le cas du verre recuit que dans celui du verre trempé.

Des considérations relatives aux différences d'organisation moléculaire des verres trempés et recuits sont tirées des faits précédents. En outre, il est montré que contrairement à une certaine théorie, le passage de l'état vitreux à l'état cristallisé ne se ferait pas d'une manière continue.

M. J. MARTINET fait une communication sur la « *Réactivité de la double liaison* ».

Ce que nous représentons dans nos formules par une double liaison devrait correspondre à l'existence de deux doublets mis en commun entre deux atomes. Or si cette double liaison existe réellement dans les molécules organiques les plus simples, il n'en est pas toujours ainsi et souvent l'un des doublets est accaparé par l'un des atomes ce qui forme un dipôle ou bien ce doublet voit ses deux électrons dissociés; chaque atome prenant l'un deux de manière à ne plus être entouré superficiellement que par sept électrons. Le couple d'atome forme alors un biradical. Dans ces deux cas on peut dire que la double liaison s'est ouverte et qu'elle est par conséquent plus apte aux réactions. Une double liaison vraie est favorisée d'une part, par la petitesse des atomes et d'autre part, elle est entravée par leur électronégativité. Ces considérations permettent de prévoir dans les cas les plus divers l'aptitude de la double liaison aux réactions d'addition. Cette théorie est également utilisable pour déterminer la forme qui doit être prépondérante dans les équilibres tautomériques.

Société chimique de France. — Section de Montpellier.

SÉANCE DU 31 MARS 1939.

Présidence de M. CANALS.

En ouvrant la séance, M. CANALS évoque la mémoire d'un des meilleurs animateurs de la section, le doyen GODCHOT, récemment décédé.

Mesdames, Messieurs,

Je ne voudrais pas, en ouvrant cette séance, que le premier nom qui soit prononcé dans cette salle, ne soit pas celui de Marcel GODCHOT.

A notre réunion de décembre dernier, déjà souffrant, notre collègue avait néanmoins pu assister à nos débats, nous l'avions près de nous; aujourd'hui nous ne pouvons hélas que pleurer son absence.

Né à Baccarat en 1879, Godchot fit ses études secondaires à Nancy et se fit inscrire comme élève à l'Institut de Chimie de cette ville. Ingénieur-chimiste en 1903 il entre comme préparateur chez Emile Jungfleisch. C'est sous la direction de ce maître de la Chimie et de la Pharmacie française, que Godchot essaya ses jeunes forces d'organicien, avec les acides dilactyliques racémiques et inactifs par nature.

Peu après il soutint brillamment une thèse sur les hydrures d'anthracène et leurs dérivés.

L'élève est devenu un maître, le Nancéen devient Montpelliérain. Il est appelé à la Faculté des Sciences de notre Université comme chargé du cours de chimie appliquée, mais il est nommé l'année suivante, maître de conférences et après le bouleversement mondial 1914-1918, professeur de chimie. Deux ans après un vote unanime de ses collègues le portait au décanat.

Sous le climat montpelliérain, se produiront l'épanouissement du talent si complet, la manifestation du caractère si opiniâtre dans le labeur, qui caractérisaient Marcel Godchot.

C'est dans un tout petit laboratoire, logé dans les bâtiments de l'ancienne Ecole de Pharmacie, que le jeune professeur se propose vers 1911 avec un non moins jeune chef de travaux, M. Taboury, d'étendre nos connaissances dans la série cyclopentanique en hydrogénant la cyclopentanone et ses dérivés méthylés, la camphorone, la thuyone.

Entre temps un noyau de chercheurs se forme autour du jeune Maître qui dispose à ce moment là d'un laboratoire plus vaste, mieux outillé, alimenté par des crédits suffisants. Et c'est alors avec M^{me} Cauquil, MM. Bedos, Mousseron, Brun qu'il développe le thème qui lui tient au cœur : la chimie des composés hydrocycliques.

Pendant près de vingt ans il enrichira progressivement la Chimie des carbures cycléniques et cyclaniques en C_5 , C_6 , C_7 , C_8 .

Préparations, propriétés physico-chimiques, transpositions moléculaires avec changement de cycle, de ces composés, sont étudiées systématiquement avec un esprit de suite et une ingéniosité remarquables.

Déjà la préparation de ces corps demande un soin tout particulier, car, et il le laisse prévoir lui-même dans la conférence faite devant la Société Chimique en avril 1931, si les composés en C_5 sont faciles à avoir, les cycles en C_5 , en C_7 , et en C_8 ne s'obtiennent qu'en partant de matières premières rares : l'acide adipique provenant de l'oxydation nitrique du cyclohexanol pour la cyclopentanone, l'acide subérique pour la cycloheptanone et l'acide azélaïque pour la cyclooctanone, ces deux acides étant retirés de l'huile de ricin.

Ces cétones sont à leur tour transformées en carbures cycliques saturés ou non.

Tous ces composés sont soumis au contrôle physico-chimique et il dégage des relations entre leur structure et les constantes physiques : densités, points d'ébullition, indices de réfraction, dispersion spécifique, viscosités, tensions superficielles, parachors, spectres Raman, facteurs de dépolarisation, ces deux derniers essais auxquels collaborèrent Canals, M^{lle} Cauquil et Peyrot ayant été faits à une époque où ces mesures étaient peu répandues. Les transpositions moléculaires avec passage d'un cycle à un autre l'attirent et là il fait preuve d'une claire compréhension des faits chimiques en s'attaquant et démontrant l'instabilité des composés alicycliques par des phénomènes d'extension et de régression de cycle.

Toujours fidèle à la série cyclanique il prépare avec mon collègue Mousseron un certain nombre de pipérazines substituées répondant à la théorie de Sachse-Mohr.

Enfin vers 1932, il est repris à nouveau par les captivantes questions d'isomérisation optique, qui l'avaient d'ailleurs préoccupé dès le début de sa vie scientifique : dédoublement de diols, d'amino-alcools alicycliques, dédoublement spontané de l'amide dilactylique, tout autant de sujets qu'avec M. Vièles, M. Mousseron et M. Granger, il étudie minutieusement.

Enfin il y a peu de temps encore, il se préoccupait des hydroxy-acides de la série cyclohexanique dont il avait d'ailleurs donné la primeur à notre Société.

Je ne puis prétendre dans une si brève esquisse donner une idée de ce que fut notre regretté camarade.

D'ailleurs est-ce bien la peine de le dire devant vous ?

Nous savons trop ici, avec quelle bonté, il accueillait les jeunes d'où qu'ils vinssent, l'origine scolaire des travailleurs le laissant indifférent, ne demandant à ceux-ci que de se soumettre à la loi de l'effort. Son amour de la recherche était si grand qu'il garda jusqu'au dernier moment le bel enthousiasme de ses jeunes années, enthousiasme qu'il savait si bien communiquer à ses élèves.

Ses remarquables talents d'organisateur, son sens si subtil de l'heure de la réalisation des projets, son aménité avec ses collègues, lui ont permis de doter la Faculté des Sciences de notre Université d'un des plus beaux Instituts de Chimie de France.

Titulaire du prix Jecker, Correspondant de l'Institut, Officier de la Légion d'honneur, Marcel Godchot avait largement mérité ces récompenses.

Pour nous, ici, il avait un titre plus grand encore, il était notre ami.

Permettez-moi d'adresser l'expression de notre souvenir attristé, à M^{me} Marcel Godchot, à M^{me} Vinieski, sa fille, et au jeune biologiste, Lionel Godchot son fils.

Sur les spectres Raman de quelques cyclanones,
M. GODCHOT et M^{lle} G. CAUQUIL.

Les spectres Raman de cétones cyclaniques en C₇, C₈ et acétylcyclohexanes plus au moins substitués ont été déterminés.

De la comparaison de tous les spectres il résulte :

1° Que la raie caractéristique du groupement ($=C=O$) reste comprise entre 1700 et 1709 cm^{-1} que la fonction soit nucléaire ou extra-nucléaire, notablement abaissée par rapport à la cyclopentanone qui possède une raie Raman à 1746 cm^{-1} .

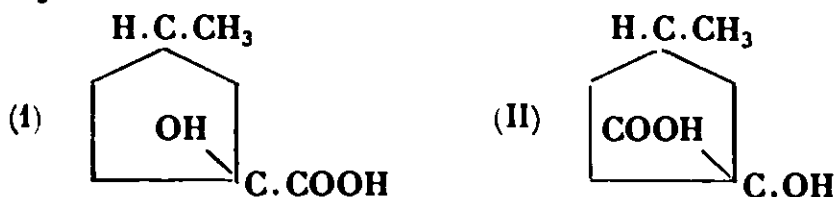
2° La loi précédemment énoncée pour les carbures cyclaniques non substitués $f^2n = 38,5 \times 10^{-5}$ se trouve encore vérifiée pour les cétones correspondantes.

3° Les composés cis ont des spectres différents des composés trans, bien qu'assez voisins.

Les résultats numériques seront donnés dans un autre mémoire.

*Sur les acides 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1
cis et trans (d + l), par M. Raymond CALAS.*

L'action d'une solution saturée de cyanure de potassium sur la combinaison bisulfite de la 3-méthylcyclopentanone donne une cyanhydrine qui par hydrolyse fournit un mélange d'acides 3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1 stéréoisomères (I) et (II) le carboxyle pouvant être en cis ou en trans par rapport au groupement CH_3 :



L'ester méthylique de l'acide brut peut être séparé par distillation fractionnée en : ester méthylique [A] ($\text{Eb}_{16} : 82^\circ$ $D_4^{20} = 1,0525$ $n_{\text{D}}^{20} = 1,45247$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,46386$; $\frac{\Delta n}{D} = 108 \times 10^{-4}$; R. M. trouvée, 40,53; calculée, 40,12; $\eta_{21} = 4,02$ centipoises; $\gamma_{21} = 36,5$ dynes/cm. Parachor, trouvé, 369; calculé, 369; amide F. 102° ; acide F. 84°) et ester méthylique [B] ($\text{Eb}_{16} : 88^\circ$; $D_4^{20} = 1,0545$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,44886$; $n_{\text{D}}^{25} = 1,45911$; $\frac{\Delta n}{D} = 97 \times 10^{-4}$; R. M. trouvée, 40,17; calculée, 40,12. $\eta_{21} = 5,18$ centipoises; $\gamma_{21} = 35,9$ dynes/cm. Parachor, trouvé : 366; calculé : 369; amide F. 113° ; acide F. 88°). Le composé B est vraisemblablement l'ester méthylique trans comme il sera indiqué prochainement dans un mémoire au *Bulletin*.

*Sur les produits d'oxydation de la pulégone par l'anhydride
sélénieux, par M^{lle} G. CAUQUIL.*

L'oxydation de la pulégone par l'anhydride donne :

1° La 1-méthyl-4-isopropylidèncyclohexanedione-2.3.

2° La 1-méthyl-4-isopropylidèncyclohexanetrione-2.3.5, cette dernière peut s'obtenir en quantité plus abondante par oxydation directe de la 1-méthyl-4-isopropylidèncyclohexanedione-2.3.

Quand la réaction est effectuée en milieu alcool éthylique absolu on a de plus :

1° La 1-méthyl-4-isopropylidène-2-éthoxycyclohexène-(Δ_5 ou Δ_6)-one-3.

4° La 1-méthyl-4-isopropylidène-6-éthoxycyclohexène (Δ_5 ou Δ_6)-dione-2.3.

Tous ces composés sont énolisés, ils colorent fortement le perchlorure de fer. Les constantes physico-chimiques et les propriétés seront données ultérieurement.

Action comparée des acides nitrique et sélénique sur le réactif à la diphenylamine, par M. Roger DOLIQUE et M^{lle} Simone ROCA.

Au moyen de l'analyscomètre de Jouan (comparateur à deux cellules photo-électriques montées en opposition) et d'un écran étalon constitué par une solution de bleu de méthylène officinal à 1/10.000, les auteurs étudient, en fonction du temps, les intensités des colorations prises par 24 cm³ de réactif à la diphenylamine en présence d'acide nitrique ou d'acide sélénique, à une température d'environ 26° C.

Avec l'acide nitrique (1 cm³ de solutions aqueuses de concentrations variant de 1/625.000 à 1/625 en acide à 40° Bé), la coloration atteint en quelques secondes un maximum d'autant plus élevé que le rapport NO₃H/réactif est lui-même élevé. Ce maximum atteint, la teinte se dégrade aussitôt pour s'évanouir ensuite progressivement. La durée de cet évanouissement est supérieure à quatre heures dans le cas où la coloration maximum a dépassé celle de l'écran de comparaison.

Avec l'acide sélénique au contraire, le phénomène est beaucoup plus lent et seules les portions ascendantes des courbes traduisant le développement de la coloration ont pu être tracées. La coloration de l'écran est égale par exemple après soixante minutes environ pour une quantité d'acide sélénique égale à 1 cm³ d'acide à 98 0/0 SeO₄H₂.

Ces branches de courbes sont des exponentielles ; les ordonnées étant exprimées par les concentrations c des solutions équicolorées de bleu de méthylène, on a :

$$\log c = k \left(\frac{\text{SeO}_4\text{H}_2}{\text{réactif}} \right) t + k'$$

relation où k et k' désignent deux constantes, t le temps exprimé en minutes et SeO₄H₂/réactif le rapport du composé sélénié au réactif à la diphenylamine. Reprenant l'exemple ci-dessus, on a :

$$\log. c = 0,024 t - 5,348.$$

On a donc ici un cas de réaction à vitesse lentement, mais progressivement accrue, c'est-à-dire un cas d'autocatalyse lente.

Sur le séléniate double de glucinium et de potassium,
par M. Roger DOLIQUE.

L'étude du système séléniate de glucinium-séléniate de potassium-eau, à $25^{\circ}\text{C} \pm 0^{\circ},1$, par la méthode des restes de Schreinemakers, met en évidence le séléniate double $\text{SeO}_4\text{Gl} \cdot \text{SeO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{OH}_2$.

L'hydratation de ce composé est donc la même que celle du sulfate double $\text{SO}_4\text{Gl} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{OH}_2$. C'est une confirmation nouvelle du fait que le glucinium s'éloigne chimiquement des métaux magnésiens cependant voisins de lui dans la classification périodique.

La représentation graphique des résultats analytiques selon la méthode proposée par Jaenecke (ordonnées : grammes d'eau pour 100 g. du mélange des sels anhydres dans les solutions et dans les restes, — abscisses ; pourcentages de SeO_4Gl (ou de SeO_4K_2) dans lesdits mélanges) conduit à un isotherme à trois branches situé beaucoup plus bas que dans le cas du système $\text{SO}_4\text{Gl} \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot \text{OH}_2$ et dont la branche correspondant au séléniate double s'étend entre des limites de concentrations plus éloignées l'une de l'autre. Ceci traduit une plus grande solubilité des séléniates et une tendance accrue à donner le complexe du type en question.

Sur les acides 1-méthylcyclohexèneacétique-3
et 1-méthylcyclohexaneacétique-3 actifs,
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et N. CHARGHI.

L'action du bromacétate d'éthyle sur la 1-méthylcyclohexanone-3 active conduit, selon Wallach (*Ann.*, 1906, **347**, 316), au 1-méthylcyclohexanol-3-acétate-3 d'éthyle ; par distillation fractionnée avec une colonne de 2,50 m. de hauteur, on parvient à séparer cet alcool ester pur à côté d'une petite quantité de produits résultant de la déshydratation.

Par traitement au sulfate acide de potassium, on tend selon Auwers et Ellinger (*Ann.*, 1912, **387**, 200) à obtenir par élimination d'eau, le dérivé cyclohexénique, tandis que l'action de l'anhydride acétique fournit le composé méthylénique. Après un fractionnement pénible, nécessitant l'emploi de colonnes rectificatrices puissantes, on isole l'acide dont divers esters inconnus ont été préparés.

	n_D^{25}	d_4^{25}	$(\alpha)_{25}$	$(\alpha)_{27}$
Acide 1-méthylcyclohexèneacétique-3.....	1,4791	1,0204	+ 73°20	+ 64°19
1-méthylcyclohexèneacétate-3 de méthyle.....	1,4628	0,9747	+ 63°05	+ 55°73
1-méthylcyclohexèneacétate-3 d'éthyle.....	1,4505	0,9484	+ 61°08	+ 54°27
1-méthylcyclohexèneacétate-3 de propyle.....	1,4507	0,9418	+ 42°04	+ 37°33

L'acide 1-méthyl- $\Delta_{3,8}$ -cyclohexèneacétique-3 n'a pu être séparé sous la forme pure car la saponification de l'ester éthylique ($d_{25} = 0,9577$; $[\alpha]_{25} = -69^{\circ},95$), entraîne par déplacement de la double liaison la formation d'une certaine proportion de son isomère.

Par hydrogénation des esters dérivant de ses deux acides et rectification, on isole les esters 1-méthylcyclohexane-carboniques-3 correspondants :

	Eb ₂₇	n_D^{25}	d_{25}^{25}	(α) ₅₄₆	(α) ₅₇₉	(M) ₅₄₆
Acide 1-méthylcyclohexaneacétique-3..		1,4606	0,9874	— 6°86	— 6°03	
1-méthylcyclohexaneacétate-3 de méthyle.....	100°	1,4456	0,9434	— 5°21	— 4°64	— 8,85
1-méthylcyclohexaneacétate-3 d'éthyle.....	121°	1,4436	0,9273	— 4°96	— 4°42	— 9,12
1-méthylcyclohexaneacétate-3 de n-propyle.....	134°	1,4446	0,9125	— 5°39	— 4°80	— 10,67
1-méthylcyclohexaneacétate-3 de n-butyle.....	143°	1,4455	0,9151	— 5°14	— 4°56	— 10,89

*Sur les acides Δ_1 -cyclohexènegarbonique et
1-méthyl- Δ_3 -cyclohexènegarbonique-8,
par M. MOUSSERON et R. GRANGER.*

Par action du pentachlorure de phosphore sur le cyclohexanol-1-carbonate de méthyle, on isole le 1-chlorocyclohexanecarbonate de méthyle : $d_{25}^{25} = 1,048$; $n_D^{25} = 1,4738$; celui-ci, traité par l'éthylate de sodium, fournit l'acide Δ_1 -cyclohexènegarbonique avec un excellent rendement : Eb₂₀ : 140°, $n_D^{25} = 1,4931$; $d_{25}^{25} = 1,098$, dont les esters méthylique et éthylique sont absolument semblables à ceux déjà décrits.

De même, les esters méthylique et éthylique de l'acide 1-méthylcyclohexanol-3-carbonique-3 actif (Godchot et M^{lle} Cauquil, *C. R.* 1936, 203, 1042), traités par le pentachlorure de phosphore, forment des dérivés chlorés actifs :

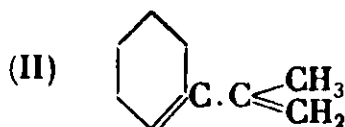
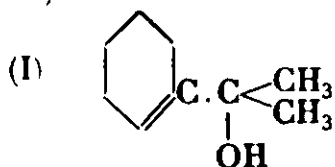
Méthyl (α)₅₄₆ = + 77°62; (α)₅₇₉ = + 67°71; Ethyl (α)₅₄₆ = + 46°44; (α)₅₇₉ = + 40°50.

L'ester éthylique réagit sur l'éthylate de sodium pour donner le i-méthyl- Δ_3 -cyclohexènegarbonate d'éthyle qui rectifié soigneusement présente les constantes suivantes :

[α]₅₄₆ = + 56°50; [α]₅₇₉ = + 49°90; saponifié, il conduit à l'acide 1-méthyl- Δ_3 -cyclohexènegacétique actif : $n_D^{25} = 1,4845$; $d_{25}^{25} = 0,557$; [α]₅₄₆ = + 65°49; [α]₅₇₉ = + 57°70.

La position de la double liaison a été précisée grâce à l'oxydation permanganique qui fournit l'acide β -méthyladipique actif.

Par traitement du Δ_1 -cyclohexènegarbonate d'éthyle par l'iodure méthylmagnésium en excès, on obtient l'alcool (I) qui, après déshydratation sulfurique, donne naissance à l'isopropylène- Δ_1 -cyclohexène (II) préparé par Tarbouriech par une autre voie. (Thèse Sciences, Paris, 1912).



*Sur les aldéhydes 1-méthylcyclohexaniques-3-stéréoisomères actives.
par M. MOUSSERON, R. GRANGER et G. JANSSENS.*

Dans un travail précédent (Comm. Soc. Chim. Montpellier, déc. 1938), nous avons indiqué que l'oxydation chromique en

milieu acétique des deux 1-méthylcyclohexylcarbinols-3-stéréoisomères actifs conduisait aux aldéhydes correspondantes racémiques. Nous avons pensé qu'il serait possible d'obtenir ces dernières sous la forme active par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le magnésien du dérivé chloré provenant de l'action de l'acide chlorhydrique ou du pentachlorure de phosphore sur le 1-méthylcyclohexanol-3 trans actif ; en effet nous avons montré (*C. R.* 1938, **206**, 1486) que ces réactifs engendraient une quantité plus importante de l'un des dérivés chlorés stéréoisomères par rapport à l'autre, celui du pentachlorure ayant une concentration plus élevée en isomère trans.

Les deux aldéhydes stéréoisomères ont été régénérés de leurs semicarbazones purifiées par cristallisation dans l'alcool méthylique.

A (ClH)

$$\begin{aligned} E_b &= 176^\circ \\ n_D^{25} &= 1,45301 \\ d_{25} &= 0,8045 \\ (\alpha)_{246} &= -8^\circ 97 \\ \frac{n_{246}}{n_{270}} &= 1,204 \end{aligned}$$

Semicarbazone F = 135° ; $(\alpha)_{246} = -12^\circ 00$.

B (Cl,P)

$$\begin{aligned} E_b &= 178^\circ \\ n_D^{25} &= 1,4465 \\ d_{25} &= 0,8021 \\ (\alpha)_{246} &= +4^\circ 16 \\ \frac{n_{246}}{n_{270}} &= 1,206 \end{aligned}$$

Semicarbazone F = 157° ; $(\alpha)_{246} = -16^\circ 20$

La semicarbazone F. 157° rappelle celle déjà obtenue par Tchitchibabine (*Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. **37**, p. 850) et par Wallach (*Ann.*, 1906, **347**, 343).

Signalons également que l'isomérisation avec transposition du i-méthyl-3-méthylène-époxy-cyclohexane actif, par distillation sous la pression atmosphérique, conduit aux deux aldéhydes stéréoisomères qui ont été séparés par fractionnement de leurs semicarbazones, l'aldéhyde B prédominant ; cette réaction se rapproche de celle constatée par Tiffeneau, Weill et M^{lle} Tchoubar (*C. R.* 1937, **205**, 54).

Observations sur l'eau mercurialisée,
par MM. Émile CARRIÈRE, Raymond SEIGNEURIN
et Gérard RENOUX.

Il est tout d'abord rappelé que MM. Marcel Lisbonne et Raymond Seigneurin ont publié des observations sur l'action bactéricide du mercure par l'intermédiaire de l'air du laboratoire sur des suspensions aqueuses microbiennes, et aussi par l'intermédiaire de l'eau « mercurialisée » ayant été temporairement au contact du mercure.

MM. Carrière, Seigneurin et Renoux se sont proposés d'étendre les observations sur l'eau mercurialisée, et de rechercher le substratum des propriétés oligodynamiques constatées.

Le mercure utilisé a été préalablement lavé avec soin avec de l'acide nitrique, de l'eau, et distillé. L'eau a été bidistillée sur de la baryte dans un appareil en Pyrex.

Un volume de mercure est mis au contact de dix volumes d'eau dans des erlenmeyer en Pyrex identiques, pendant 24 heures, à température constante, à l'obscurité. On étudie le phénomène à des températures variant de -10° à $+130^{\circ}$.

L'eau mercurialisée ainsi préparée, séparée du mercure, est étudiée au point de vue microbicide sur des suspensions de bacilles d'Eberth soigneusement titrées, émulsions que l'on ensemence ensuite sur milieux de culture appropriés.

L'eau mercurialisée est aussi mise en contact avec une solution alcoolique à 1 0/0 de diphénylcarbazine, qui est un réactif extrêmement sensible de l'ion mercurique, susceptible de caractériser une quantité d'ion mercurique en solution de l'ordre de 10^{-8} . Il y a apparition d'une coloration violette, due à la formation de diphénylcarbazonne mercurique.

On constate que la détermination du pouvoir microbicide et la détermination colorimétrique par la diphénylcarbazine sont concordantes.

La mercurialisation est accrue par prolongation du temps de contact du mercure avec l'eau.

L'ébullition, comme le barbotage d'air privé d'anhydride carbonique ne modifient pas sensiblement les propriétés de l'eau mercurialisée.

Le pouvoir microbicide est le plus actif pour l'eau mercurialisée préparée à 45° .

La mercurialisation, toutes les autres conditions restant les mêmes, est sensiblement proportionnelle à la surface du mercure.

L'eau mercurialisée subit un vieillissement au cours duquel elle perd progressivement ses propriétés bactéricides, en même temps que l'ion mercurique ne se laisse plus caractériser par la diphénylcarbazine.

L'air paraît jouer un rôle important dans la production de l'ion mercurique actif, car on observe que lorsque l'eau remplit presque complètement le tube scellé qui renferme du mercure, la mercurialisation ne se produit pas de façon sensible. Il en est de même si l'on fait le vide au-dessus du mélange mercure-eau, ou si l'on remplace l'air par de l'hydrogène.

Nouvelle technique pour la mise en évidence de l'« eau non solvante » du sang. — Remplacement du plasma par des solutions de ClNa. Influence de la concentration en ClNa sur la rapidité d'obtention de l'équilibre final, par P. CRISTOL, J. FOURCADE et C. BENEZECH.

Dans une note précédente (Soc. Chim. de France, section de Montpellier, séance du 17 décembre 1938) nous avons annoncé qu'une étude préliminaire nous avait permis d'établir l'existence dans le sang d'une « eau non solvante », liée aux protéides, analogue à celle trouvée par Soerensen et Adair et Robinson dans les solutions aqueuses de protéides.

Poussant plus loin nos recherches nous avons mis au point une technique permettant de mettre en évidence une telle eau. Cette

technique consiste à déterminer d'abord le rapport chloré globulo-plasmatique du sang et à le calculer :

- 1° par litre de globules et de plasma;
- 2° par litre d'eau totale de globules et de plasma;
- 3° par litre d'eau libre de ces deux milieux d'après les valeurs de Soerensen;
- 4° par litre d'eau libre des globules calculée d'après les valeurs d'Adair et Robinson et d'eau libre du plasma calculée d'après les valeurs de Soerensen. En même temps on remplace quantitativement le plasma par un égal volume de solution de ClNa de titre connu et n'engendrant aucune hémolyse (donc iso ou hypertonique).

Les mélanges sont ensuite abandonnés à la température du laboratoire (20°) et centrifugés après des temps variant entre une et 24 heures. Après centrifugation on procède aux mêmes déterminations que dans le sang initial et l'on s'assure par les bilans des chlorures que l'erreur ne dépasse pas 5 0/0. (En fait dans nos bilans nous n'avons jamais atteint un écart de 4 0/0.)

Dans ces conditions les courbes du rapport globulo-plasmatique habituel $\left(\frac{\text{Cl globulaire}}{\text{Cl plasmatique}} \right)$ montrent qu'un équilibre est atteint en un temps déterminé, mais que jamais la valeur du rapport initial n'est obtenue. Les écarts constatés sont considérables et sont d'autant plus élevés que la solution de ClNa est plus concentrée. Il en est de même pour les rapports $\frac{\text{Cl de l'eau totale globulaire}}{\text{Cl de l'eau totale plasmatique}}$, les écarts avec le rapport initial étant toutefois moins considérables.

Au contraire si l'on considère les rapports :

$$\frac{\text{Cl de l'eau libre globulaire}}{\text{Cl de l'eau libre plasmatique}}$$

on voit qu'au bout d'un certain temps de contact le rapport est égal au rapport initial, aux erreurs d'expérience près.

Enfin on doit noter que l'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que la concentration en ClNa du « plasma de remplacement » est faible : par exemple ClNa à 9,70 g. p. 1000 entre 1 et 3 heures; ClNa à 14,82 g. p. 1000 entre 5 et 7 heures; ClNa à 19,20 g. p. 1000 entre 9 et 24 heures.

Nos recherches continuent pour prouver l'existence de l'« eau non solvante » par d'autres méthodes expérimentales.

Le potentiel oxydo-réducteur de quelques vins.

MM. E. CANALS et H. BAYLET ont déterminé le potentiel rédox

de quelques vins en utilisant une électrode inattaquable en platine plongeant dans le vin placé dans une atmosphère d'azote pur, et une électrode de référence au calomel. Les auteurs déterminaient en même temps le p_H de ces mêmes échantillons.

C. et B. confirment les résultats obtenus par Gélosio, en particulier l'extrême sensibilité du vin à l'égard de l'air, ce qui rend les mesures du p_H du vin si délicates. D'ailleurs le potentiel rédox

d'un même échantillon varie dans d'assez larges limites avec la durée de la mesure, le mode et le temps de conservation de l'échantillon. Pour utiliser cet essai physique dans un but analytique, il fallait chercher les conditions expérimentales dans lesquelles ce potentiel reste constant pour un échantillon donné, au moins pendant un certain temps. Les auteurs ont ainsi fait agir sur le vin des réducteurs et des oxydants, solides ou en solution, et gazeux.

C'est avec l'oxygène gazeux qu'ils ont obtenu les meilleurs résultats, c'est-à-dire les plus constants. En faisant arriver de l'oxygène gazeux (5 bulles-sec) à la pression atmosphérique dans un volume déterminé de vin (100 cm³) le vin voit son potentiel rédox augmenter pendant cinq minutes, puis rester constant pendant 20 minutes au moins. D'autre part l'augmentation de potentiel subie par ce mode d'oxydation varie avec l'origine du vin cette variation ne venant pas uniquement de celle du potentiel rédox initial.

Les auteurs ont examiné une centaine d'échantillons de vins divers, métropolitains et algériens et calculé le r_H avant et après oxydation, les vins étant traités d'une façon identique. Alors que le r_H avant oxydation oscille entre 15,2 et 18,1, le r_H après oxydation varie entre 18,8 et 21,1.

A propos de l'essai polarimétrique des vins.

MM. E. CANALS et H. COLLET ont cherché à se rendre compte si le sucre résiduel des vins était surtout constitué par du lévulose comme le supposent certains œnologues. Les auteurs ont utilisé pour cela les rapports de dispersion rotatoire et le diagramme de Darmois, en opérant sur des vins déféqués au sous-acétate de plomb après neutralisation, et examinés sous une épaisseur de 5 dm, successivement avec les radiations 578 et 436 m μ .

Les vins analysés ont fourni le même rapport de dispersion aux erreurs expérimentales près.

La construction du diagramme de Darmois montre que les droites représentatives des divers échantillons se coupent en un point par où vient passer la droite représentative de l'acide tartrique et celle du sucre interverti. Par contre la droite représentative du lévulose coupe le faisceau de droites concourantes en un point nettement différent.

Ainsi le pouvoir rotatoire des vins après défécation est dû à du sucre interverti et à une certaine quantité d'ion tartrique restée en solution dans le filtrat (ce dernier fait ayant été vérifié sur une solution d'acide tartrique déféquée).

Spectres de fluorescence des vins.

MM. E. CANALS et H. COLLET indiquent les résultats qu'ils ont obtenu en prenant les spectres de fluorescence de quelques échantillons de vins rouges, rosés et blancs de la région méridionale française et d'Algérie. Les auteurs ont opéré :

1° sur le vin total;

2° sur les substances extraites des vins par un dissolvant approprié.

La fluorescence du produit examiné a été étudiée spectrographiquement et comparée à celle fournie par une substance étalon (solution sulfurique de sulfate basique de quinine à 4 0/00 et de $p_H = 2$).

L'excitation de la fluorescence était faite par la raie 366 m μ de l'arc au mercure, les vins étaient au préalable centrifugés à 8000 tours-minute. En outre, ces vins étaient ramenés au même éclat par dilution avec un mélange hydro-alcoolique de degré égal à celui du vin examiné.

Les auteurs ont opéré de même avec les substances extraites des vins utilisant surtout comme solvant le trichlor éthylène. Ils ont étudié aussi les distillats neutres et acides des vins.

C. et C. notent l'étendue du spectre, la position du maximum d'intensité et la valeur de celle-ci, pour différentes régions spectrales en utilisant pour ces mesures le microphotomètre de Fabry et Buisson. Les densités optiques obtenues étaient comparées à celle de l'étalon obtenu sur la même plaque.

C. et C. indiquent ensuite qu'il est préférable de prendre la fluorescence des vins plutôt que celle des produits extraits par des dissolvants, ces derniers n'enlevant jamais totalement les produits fluorescents des vins, sans compter que certains dissolvants apportent par eux-mêmes une fluorescence parasite.

Tous les vins analysés présentent de la fluorescence dont le spectre s'étend pour le moins fluorescent entre les longueurs d'onde 470 à 380 m μ le maximum d'intensité étant à 427 m μ et valant 30 0/0 de l'étalon.

Le vin le plus fluorescent voit son spectre s'étaler entre 494 et 370 m μ l'intensité étant à 488 et valant 99 0/0 de l'étalon: le déplacement du maximum vers les grandes longueurs d'ondes est en relation directe avec la valeur de l'intensité.

Les vins rouges possèdent une fluorescence moins marquée que le vins rosés et blancs.

Avec les distillats l'étendue et l'intensité du spectre sont moindres que celles des vins correspondants. En outre les distillats acides sont moins fluorescents que les distillats neutres.

Enfin il n'y a aucune relation entre l'intensité de fluorescence et le p_H du vin.

Action de l'acide arsénique sur le nitrate de thorium en solution,
par M. Pierre CASTEL.

En faisant agir des solutions d'acide arsénique sur des solutions de nitrate de thorium, on voit apparaître plus ou moins lentement des précipités généralement faciles à isoler du milieu dans lequel ils ont pris naissance.

Nous avons étudié systématiquement la formation et la compo-

sition de ces précipités afin de rechercher l'existence d'orthoarséniates de thorium bien définis.

En effectuant ces précipitations à la température de 22° avec des solutions de titres connus, dans lesquelles le rapport $\frac{\text{ThO}_2}{\text{As}_2\text{O}_5}$ croît de plus en plus à partir d'une valeur initiale très faible, on obtient des phases solides dont la composition est établie par l'analyse directe.

Les précipités ainsi formés doivent être séparés lorsque l'équilibre est atteint, ce qui est reconnu par les déterminations de la composition de la phase liquide, déterminations effectuées sur des prélèvements faits à des intervalles plus ou moins éloignés.

Les composés ainsi préparés sont des microcristaux dont les aspects diffèrent suffisamment d'une espèce à l'autre pour qu'on puisse, au microscope, s'assurer aisément de l'hétérogénéité des mélanges ou de l'homogénéité d'un précipité considéré.

Les mélanges initiaux pour lesquels le rapport $\frac{\text{ThO}_2}{\text{As}_2\text{O}_5}$ a des valeurs comprises entre 0,05 et 0,14 donnent des précipités constitués par des feutrages de fines aiguilles blanches agissant sur la lumière polarisée. Ces cristaux, qui prennent naissance dans la masse liquide, se déposent au fond du récipient et l'équilibre est atteint après deux jours au maximum. Ils correspondent à l'orthoarséniate biacide de thorium $(\text{AsO}_4\text{H}_2)_4\text{Th}, 6\text{OH}_2$, composé insoluble dans l'eau, soluble dans les acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique.

Les mélanges tels que le rapport $\frac{\text{ThO}_2}{\text{As}_2\text{O}_5}$ ait des valeurs comprises entre 1,63 et 2,80 donnent des dépôts adhérent à la paroi du récipient sur toute la surface baignée par la liqueur mère. Ils se séparent difficilement de cette paroi. Ils sont cristallisés et agissent sur la lumière polarisée. L'analyse a révélé pour les substances ainsi isolées une même composition répondant à la formule $(\text{AsO}_4\text{H})_2\text{Th}, 5\text{OH}_2$. Il s'agit donc, ici encore, d'un orthoarséniate acide défini; il est, comme le précédent, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides sulfurique, nitrique et chlorhydrique.

En résumé, l'étude de l'action de l'acide arsénique sur des solutions de nitrate de thorium nous a permis de mettre en évidence l'existence des deux orthoarséniates acides $(\text{AsO}_4\text{H}_2)_4\text{Th}, 6\text{OH}_2$ et $(\text{AsO}_4\text{H})_2\text{Th}, 5\text{OH}_2$.

Sur l'action de l'acide phosphorique sur le nitrate et le chlorure de thorium; par M. Pierre CASTEL.

Par l'action de solutions d'acide phosphorique sur des solutions de nitrate ou de chlorure de thorium de concentrations connues, et en quantités telles que la thorie soit toujours en grand excès, on obtient des précipités blancs, gélatineux ou visqueux, difficilement lavables par décantation. Il importe, au lavage, que le contact avec l'eau soit de courte durée, afin d'éviter que les précipités

soient hydrolysés et donnent naissance à des solutions colloïdales. On procède par centrifugation. Ou bien, après essorage, les précipités sont séchés au vide sulfurique, pulvérisés et lavés à l'alcool à 95°. Le produit ainsi obtenu est microcristallin, actif sur la lumière polarisée. Il est soluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique, phosphorique et dans les solutions concentrées de nitrate ou de chlorure de thorium. Il est insoluble dans l'acide fluorhydrique.

A 105°, il retient 16,5 0/0 d'eau, ce qui permettrait de le considérer comme un hydrate à 12 OH₂ de l'orthophosphate trithorique. Cependant la difficulté avec laquelle cette eau est éliminée laisse supposer qu'il s'agit là, en partie au moins, d'eau de constitution, et que le sel ainsi préparé par voie humide a une nature complexe. Le composé résultant de la chauffe dans le vide à 850° est une poudre blanche, insoluble dans les acides et dans les solutions de nitrate et de chlorure de thorium. Les analyses effectuées sur ce produit montrent qu'il correspond à l'orthophosphate trithorique (PO₄)₃Th₃ pur, non séparé jusqu'ici.

*Teneur des filtrats de Moog et de Cristol en azote peptidique
et composition du « double azote »,
par MM. P. CRISTOL et J. FOURCADE.*

Le *double azote* ou *indice de polypeptidémie*, a été défini par l'un de nous (P. Cristol et A. Puech, *Soc. Sc. médic. Montpellier*, 1925, 7, 48-52) comme étant la différence entre l'azote total du filtrat de désalbumination de Moog d'un sérum sanguin (1 vol. sérum + 1 vol. CCl₃.COOH à 20 0/0) et l'azote total de son filtrat de désalbumination de Cristol (1 vol sérum + 1 vol. phospho-18-tungstate de sodium à 10 0/0 + 2 vol. H₂O + 1 vol. SO₄H₂ 2N/3).

Pour préciser la part des polypeptides dans l'existence du double azote, nous avons étudié comparativement l'indice de polypeptidémie de sérums normaux et pathologiques et la teneur en *azote peptidique* des filtrats de Moog et de Cristol correspondants. La teneur en azote peptidique s'obtient en dosant l'azote aminé libre et l'azote aminé total du ce filtrat, et en retranchant le premier du second; nous avons effectué nos déterminations suivant une technique dérivée de celle de Martens (R. Martens, *Arch. Intern. de Médecine expér.*, 1933, 8, 361-482) et basée sur la méthode de dosage de l'azote aminé décrite par Folin (O. Folin, *J. Biol. Chem.*, 1922, 51, 377-391).

Voici quelques-uns de nos résultats :

Diagnostic	Azotémie en g. urée par litre	N peptidique en mg. par litre			Indice de polypeptidémie en mg. N par litre
		Filtrat tri- chloracétique	Filtrat pho.-tungst.	Diffé- rence	
Sujet normal.....	0,28	13,6	6,4	7,2	22
— — — — —	0,35	27,2	18,2	9,0	36
Cancer du foie.....	0,52	35,8	17,8	18,0	58
Néphrite chronique....	2,55	49,2	19,2	30,6	102
Hépatonéphrite.....	3,60	92,8	23,4	69,4	222
Néphrite chronique....	3,88	101,8	26,8	75,0	258
Coma urémique.....	4,80	121,0	30,4	90,6	302

Ces résultats appellent les conclusions suivantes :

1° Les filtrats de Moog et de Cristol renferment des polypeptides, mais la teneur des filtrats de Moog en ces composés est de beaucoup supérieure à celle des filtrats de Cristol. L'étude du pouvoir précipitant de l'acide phospho-18-tungstique sur les composés azotés non protéidiques du sang nous a permis de constater que les polypeptides retrouvés dans les filtrats de Cristol étaient les polypeptides peu condensés exempts d'ornithine, de bases hexoniques ou de cystine.

2° La différence : *azote peptidique trichloracétique*-*azote peptidique phospho-18-tungstique* (autrement dit, l'azote peptidique du double azote) reste comprise entre le tiers et le quart de l'indice de polypeptidémie. Si l'on considère que les polypeptides du double azote interviennent sur l'indice de polypeptidémie par leur azote total alors qu'ils n'interviennent sur l'azote peptidique que par l'azote de leurs liaisons $-CO-NH-$, on conçoit que ces composés doivent représenter les constituants majeurs du double azote. Diverses recherches complémentaires nous ont d'ailleurs montré que les polypeptides du double azote étaient essentiellement des polypeptides à base d'acides diaminés, donc qu'ils possédaient une proportion importante d'azote non peptidique.

3° L'azote peptidique trichloracétique augmente considérablement au cours des états d'histolyse; cette augmentation porte pins particulièrement sur les polypeptides à base d'acides diaminés (polypeptides précipitables par l'acide phosphotungstique) dont la proportion s'élève à plus de 70 0/0 contre 40 à 50 0/0 à l'état normal. Cela rejoint les conclusions de notre étude précédente sur l'action de la permutite sur les filtrats de Moog (P. Cristol et J. Fourcade, *Bull. Soc. Chim., Section de Montpellier*, 1938, **17**, 12).

Le Cadinène et le Cadinol de Juniperus Oxycedrus L.

par M. MOUSSERON, R. GRANGER et M. ROUAYROUX.

La présence du cadinène a été établie par Huerre (*J. Pharm. Chim.* (7), 1920, **21**, 347) dans l'essence de troncs de *Juniperus Oxycedrus*, par Wallach (*Ann.*, 1887, **238**, 82), dans l'huile résultant de la pyrolyse de ces derniers, grâce à la formation d'une combinaison solide du terpène avec l'acide chlorhydrique.

Le cadinène de *Juniperus Oxycedrus*, toujours régénéré de son chlorhydrate était décrit comme un carbure *lévogyre* (Lepeschkin : $(\alpha) = -111^{\circ},28$) et considéré comme un élément constitutif de l'essence et de l'huile. Séparé exclusivement par distillation fractionnée sous pression réduite, le cadinène $C_{15}H_{24}$ existant réellement dans la plante est fortement *dextrogyre* : $Eb_{20} : 144^{\circ}$; $d_{25} = 0,9186$; $n_D^{25} = 1,5136$; $(\alpha)_{546} = +80^{\circ},39$.

Par déshydrogénation au moyen du soufre à 250° , il se transforme en 1.6-diméthyl-1.4-isopropylnaphtalène ou cadalène, dont le picrate fond à 114° . La mesure de l'hydrogène fixé en milieu acétique et en présence de platine catalytique correspond très exac-

tement à la présence de deux doubles liaisons. Le tétrahydrocadinène résultant est un liquide $E_b_{20} : 142^\circ$; $d_{25} = 0,8883$, $n_D^{25} = 1,48406$; $(\alpha)_{546} = -2^\circ,65$. La fixation de l'acide chlorhydrique en présence d'acide acétique conduit à un seul dichlorhydrate F. 116° ; $(\alpha)_{546} = -46,0$; $(\alpha)_{579} = -41^\circ,0$; $(\alpha)_{579} = -36^\circ,5$ (solution chloroformique à 2,5 0/0).

Le cadinol $C_{15}H_{25}OH$, surtout abondant dans l'essence et non signalé jusqu'à présent, est un liquide incolore $E_b_{20} : 166^\circ$; $d_{25} = 0,970$; $n_D^{25} = 1,50741$; $(\alpha)_{546} = +64,93^\circ$. Déshydrogéné par le soufre, il conduit au cadalène (picrate F. 114°); il fixe une molécule d'hydrogène en donnant le dihydrocadinol : $d_{25} = 0,9563$; $n_D^{25} = 1,49630$; $(\alpha)_{546} = -33^\circ,47$.

Le fractionnement établit l'existence dans l'essence et l'huile pyrogénée d'un sesquiterpène $C_{15}H_{24}$ lévogyre, ne dérivant pas du noyau naphthalénique. L'huile contient également un diméthyl-naphthalène (picrate F. 106°) qui n'a pas été retrouvé dans l'essence.

Dosage iodométrique de l'acidité des vins :

par P. VIÈLES.

La réaction :



est applicable au dosage de l'acidité totale des vins.

On opère par retour : le vin est traité par un mélange de thio-sulfate de sodium, iodure et iodate et l'excès de thiosulfate est titré par l'iode.

Une note détaillée paraîtra au *Bulletin*.

Société chimique de France. — Section de Caen-Rouen

SÉANCE DU 4 MAI 1939, A CAEN.

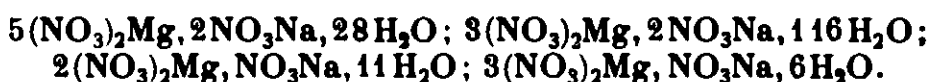
Présidence de M. E. CHAUVENET, Président.

Communication.

M. J. TORCZYN expose les résultats de ses nouvelles recherches sur les nitrates doubles de magnésium ou de cadmium et de métaux alcalins.

Cette communication fait suite à celle du 17 février 1938.

I. — L'auteur a isolé plusieurs des composés annoncés à l'époque, comme probables :



Tous cristallisent dans le système orthorhombique et il est à remarquer, ce qui n'est peut-être pas une simple coïncidence, qu'au moins dans les trois premiers, la somme des nombres de molécules d'eau et de nitrate alcalin, associées à 1 molécule de nitrate de magnésium est uniformément égale à 6, comme dans le cas limite du nitrate ordinaire $(\text{NO}_3)_2\text{Mg}, 6\text{H}_2\text{O}$.

II. — Par ailleurs la méthode calorimétrique connue a été généralisée aux systèmes $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}-\text{NO}_3$ (Na, K ou Am). L'allure des courbes traduisant l'effet thermique du mélange des solutions des deux constituants, en fonction de leurs proportions respectives, permet d'envisager l'existence probable des composés d'addition suivants : (1 Cd, 2 Na), (3 Cd, 4 Na), (5 Cd, 3 Na), (8 Cd, 7 Na); (1 Cd, 1 K); (1 Cd, 1 Am).

Par contre les méthodes réfractométriques et densimétriques donnent des indications quelque peu différentes : Dans la série Na, le 4^e composé n'est pas accusé, mais par contre les suivants se manifestent : (1 Cd, 1 Na), (3 Cd, 5 Na), (3 Cd, 1 Na). Dans la série K, (1 Cd, 1 K) est absent, mais apparaissent (2 Cd, 3 K), (3 Cd, 2 K), (4 Cd, 5 K), (5 Cd, 4 K). Dans la série Am (1 Cd, 1 Am) est confirmé, mais en outre se révèlent (2 Cd, 3 Am), (3 Cd, 2 Am).

CONFÉRENCE.

M. HAMON, ingénieur des Arts et Manufactures, expose le complément de sa conférence du 23 mars 1939, et analyse, plus spécialement, son application aux procédés de purification zéolithique des eaux naturelles :

*L'action de l'eau sur les chaudières à haute pression
et l'imperfection des procédés d'adoucissement classiques.*

Cette conférence a donné lieu à des discussions techniques extrêmement animées et a vivement intéressé les industriels de la région caennaise.

Société chimique de France (Section de Strasbourg-Mulhouse)

SÉANCE DU 10 MAI 1939.

Présidence de M. P. CORDIER, Président.

Sur l'absorption du nitrate de cuivre dans le proche infrarouge et sur les conditions de validité de la loi de Beer appliquée à ce corps, par Erwin HEINTZ.

On a étudié dans le proche infrarouge entre $0,700$ et $1,3\mu$ le spectre d'absorption de $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau et dans l'alcool. Le spectre est identique dans les deux cas et présente de nombreuses bandes d'absorption avec un maximum à $0,825\mu$, bande de Cu. En préparant directement par pesée chacun des éléments d'une série de dilutions de concentrations différentes entre 10^{-1} et 10^{-4} de nitrate de Cu dans l'eau ou dans l'alcool on a obtenu sur $\lambda = 0,825\mu$ et $1,125\mu$ une loi de Beer ($\text{col } \frac{1}{I_0} = kcd$) qui se vérifie dans l'ordre d'approximation des mesures. Par contre, les vérifications de la loi de Beer ont été mauvaises en réalisant les solutions échelonnées, non par pesées indépendantes, mais par la méthode dite de dilutions successives; c'est-à-dire en partant d'une solution initiale de concentration donnée, dont on obtient les concentrations plus faibles en diluant chaque fois la solution précédente dans le rapport $\frac{1}{10}$ et en agitant fortement à la machine pendant un temps donné. En procédant de cette dernière manière, on a trouvé des solutions pour lesquelles la loi de Beer présentait des désaccords, l'absorption de ces solutions étant plus forte que ne l'aurait indiqué la dite loi. L'anomalie apparaît toujours aux mêmes dilutions dans l'échelle (à la 4^e et à la 6^e dilution). On a eu la surprise de constater que si l'on change le taux de la solution initiale ce sont encore les mêmes indices de dilutions (4 et 6) qui présentent les anomalies. De plus, en chauffant ces dilutions fautives à ébullition et en reprenant les mesures sur la solution refroidie, on retrouve l'absorption correcte indiquée par la loi de Beer; fait qui montre qu'il n'y avait pas d'entraînement erroné de substance dans la préparation par étapes successives. Ces derniers points indiquent que c'est dans la technique même des dilutions successives à partir d'une seule solution initiale qu'il faudra chercher les particularités rendant compte du phénomène.

M^{lle} L. Ochs et MM. M. MAOAT et J. GUÉRON ont déterminé à température ordinaire les spectres Raman de solutions aqueuses de gaz chlorhydrique de concentration comprise entre 1 et 19 mol. g./l. Aucune bande ne peut être attribuée à l'ion H^+ hydraté H_3O^+ . Les fréquences 1820 et 4160 cm^{-1} que Plyler lui assigne, se fondant sur l'étude dans l'infrarouge de solutions d'acides et de sels hydrolysés (*J. Chem. Phys.* et *Phys. Rev.*, 1934 à 1936) ont été retrouvées dans les spectres Raman, mais proviennent de l'eau elle-même. Les solutions concentrées (à partir de 10 ou 12 M) donnent naissance à deux bandes nouvelles. L'une à 2800 cm^{-1} est due aux molécules ClH non dissociées (fréquences de ClH : gaz, 2890 ; liquide, 2800 ; dans divers solvants autres que l'eau, 2860 à 2800). Les conditions dans lesquelles elle apparaît correspondent bien à ce que l'on sait du système $\text{ClH}-\text{H}_2\text{O}$ (tensions de vapeur de ClH , coefficient de partage de ClH entre l'eau et le benzène). L'autre bande, faible mais nette, d'intensité croissante avec la concentration, est située vers 1200 cm^{-1} ; elle n'a jamais encore été signalée

ni dans l'eau, ni dans aucune solution aqueuse. Le détail des résultats sera publié prochainement.

MM. R. FREYMANN et J. GUÉRON ont étudié l'absorption de solutions aqueuses de gaz chlorhydrique de concentration comprise entre 1,5 et 17 mol. g./l., sous 5 et 10 cm. d'épaisseur, à température ordinaire, entre 0,8 et 1,2 μ . L'étude des coefficients d'absorption fait apparaître la complexité de la bande de l'eau comprise entre 0,96 et 1,03 μ , complexité déjà observée, dans d'autres conditions et dans un autre domaine de longueur d'onde, par Errera et Bosschieter (*C. R.*, 1937, **205**, 560). C'est le maximum de plus faible longueur d'onde qui est le plus déprimé par l'addition de ClH à l'eau. Corrélativement on a l'impression d'un déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, conformément aux observations de Ganz (*Z. phys. Chem.*, 1936, **33 B**, 163 (qui portaient sur les bandes de 0,77 et 0,84 μ . Cependant la position des maxima principaux (0,97 et 0,99 μ) ne paraît pas varier sensiblement avec la concentration de ClH, et aucun maximum secondaire ne se manifeste avec certitude, vers les grandes longueurs d'onde, à l'aisselle de la bande. Des déterminations plus précises seraient nécessaires pour pousser plus loin l'analyse; elles ne pouvaient être effectuées avec l'appareillage dont disposaient les auteurs. Aucune absorption définie attribuable à l'ion H_3O^+ n'apparaît donc dans ce domaine de longueur d'onde, qui, il est vrai, ne couvre pas une octave complète. Mais l'enregistrement, par M. Barchewitz, d'une courbe d'absorption entre 0,6 et 0,8 μ n'a pas montré de bande nouvelle.

Solubilité de quelques séléniates.

par André KLEIN.

La solubilité dans l'eau des sels suivants : SeO_4Mg , SeO_4Ni , SeO_4Co , SeO_4Zn , SeO_4Cu , SeO_4Cd , a été étudiée.

On a mesuré les densités et les concentrations des solutions saturées. Les phases solides ont été déterminées par la méthode des restes, en ajoutant le chlorure du métal correspondant et en dosant le chlore par potentiométrie.

La courbe de solubilité du séléniate de magnésium montre trois branches correspondant respectivement à un heptahydrate (de l'eutectique — 7°,1 à + 3°,6) un hexahydrate (de 3°,6 à 89°,5) et un tétrahydrate stable au-dessus de 89°,5. La courbe donnée par Meyer et Aulich en 1928 est complètement erronée.

Pour le séléniate de nickel il existe un hexahydrate stable de l'eutectique — 3°,0 à + 82°,2 et au-dessus un tétrahydrate.

Le séléniate de cobalt se présente comme : heptahydrate de — 6°,4 (eutectique) à + 11°,4, hexahydrate de 11°,4 à 33°,5, tétrahydrate de 33°,5 à 73°,5 et monohydrate au-dessus.

Le séléniate de zinc est hexahydraté de l'eutectique — 7°,8 à + 35°, pentahydraté de 35° à 44°, monohydraté de 44° à 62°,5 et anhydre au-dessus.

En raison de la formation de sel basique on n'a pu déterminer la solubilité du séléniate de cuivre qu'au-dessous de 70°. Il intervient toujours sous forme de pentahydrate (eutectique à -1°).

Avec le séléniate de cadmium on a obtenu deux courbes de solubilité dont l'une, de l'eutectique $-10^{\circ},8$ jusqu'à 100° , correspond à des équilibres stables en présence de $\text{SeO}_4\text{Cd}, \text{H}_2\text{O}$ et l'autre, suivie jusqu'à 70° , à des équilibres métastables en présence de $\text{SeO}_4\text{Cd}, 2\text{H}_2\text{O}$. La solubilité de ces deux hydrates diminue lorsque la température croît.

Les trois tétrahydrates (Magnésium, Nickel, Cobalt) sont nouveaux. Il en est de même du monohydrate du séléniate de zinc et de celui du cobalt ainsi que du séléniate de zinc anhydre.

Les résultats relatifs à la déshydratation des séléniates feront l'objet d'une nouvelle communication.

*Sur la préparation de l'amide phényl- α -oxycrotonique
(amide styrylglycolique), par M. P. CORDIER.*

L'auteur rappelle que la préparation de l'amide phényl- α -oxycrotonique indiquée par Fittig a été mise au point dans d'excellentes conditions par M. J. Bougault, cette méthode que l'auteur même a utilisé fréquemment repose sur le principe classique basé sur la réaction de l'aldéhyde cinnamique sur l'acide cyanhydrique obtenu par action de l'acide chlorhydrique sur le cyanure de potassium en milieu étheré à basse température; le nitrile ainsi formé est hydraté en solution étherée par un mélange sulfo-chlorhydrique.

M. P. Cordier s'est proposé d'étudier l'obtention de ce composé amidé en utilisant le deuxième procédé classique reposant sur l'action d'un cyanure alcalin sur la combinaison bisulfite de l'aldéhyde cinnamique.

L'obtention du dérivé bisulfite de l'aldéhyde cinnamique se fait avec un rendement presque théorique en présence d'éther, sans excès de bisulfite et en refroidissant de façon à éviter, comme on le sait, la formation de dérivé sulfoné très stable résultant de la fixation du réactif sur la double liaison.

La formation du nitrile s'effectue sans difficulté par action d'une solution concentrée de cyanure de potassium sur le dérivé bisulfite de l'aldéhyde avec agitation et refroidissement, le produit est rassemblé dans l'éther.

La transformation du nitrile est réalisée dans les mêmes conditions que celles qui ont été précisées par M. J. Bougault; la solution étherée desséchée par du sulfate de sodium anhydre est additionnée à froid d'un mélange sulfochlorhydrique.

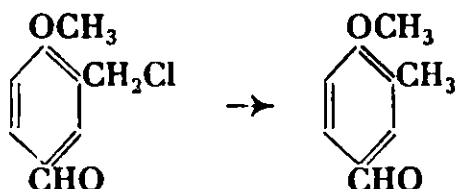
Le rendement est fonction de la concentration de la solution étherée; en observant certaines conditions, le composé amidé étant peu soluble dans le milieu étheré, cristallise au fur et à mesure de sa formation, au bout de vingt-quatre heures le produit est séparé par filtration et purifié par dissolution dans l'eau bouillante d'où il cristallise par refroidissement; le rendement par rapport à l'aldéhyde cinnamique est environ de 55 0/0.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 13 MAI 1939.

*Synthèses de l'aldéhyde et de l'alcool méthyl-3
méthoxy-4 benzylique;*
par Maurice ANGLADE.

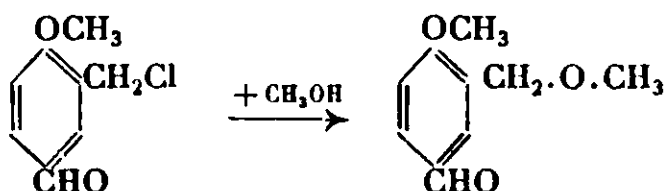
Le premier de ces corps a été obtenu par hydrogénation du méthoxy-2 méthylal-5 (α -chloro) toluène.



Cette hydrogénation est obtenue par la poudre de zinc et l'alcool méthylique. Le rendement de la réaction est 40 0/0. Les constantes de l'aldéhyde méthyl-3 méthoxy-4 benzylique sont : $E_{b_{16}}$: 135-136°, $n_D^{25} = 1,5675$, $d_4^{25} = 1,106$.

La semicarbazone a pour point de fusion instantané : F. 235-236°.

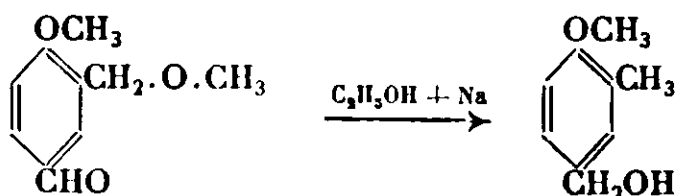
En même temps que cette réaction d'hydrogénation, il s'en produit une autre déjà signalée (M. Anglade, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 473).



Le rendement de cette réaction est 30 0/0. J'ai déjà indiqué les constantes de cet éther-oxyde (M. Anglade, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 225) et (R. Quelet et J. Allard, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 16).

L'hydrogénation du méthoxy-2 méthylal-5 (α -chloro) toluène par l'hydrogène gazeux avec le platine d'Adams comme catalyseur se produit avec une vitesse pratiquement nulle.

L'alcool méthyl-3 méthoxy-4 benzylique s'obtient par hydrogénation de l'éther-oxyde méthylique précédent.



Cette hydrogénation est réalisée avec le sodium et l'alcool absolu. Le rendement est 50 0/0. Les constantes de cet alcool sont : $E_{b_{16}}$: 144-145°, $n_D^{20} = 1,5422$, $d_4^{20} = 1,0906$.

Le point de fusion de la phényluréthane est : F. 90°.

Cet alcool a déjà été obtenu par R. Quelet et J. Allard (*C. R.*, 1937, **204**, 130) à partir du dérivé chlorométhylé et de l'orthocréolate de méthyle.

Dosage de la cellulose dans les farines panifiables ;
par A. DANGOUMAU.

Au cours de la préparation de la farine une certaine quantité de débris cellulaires lui est incorporée. Ces débris sont constitués soit par des cellules groupées et entières, soit fragmentées, provenant des différents tissus du grain de blé.

Leur distinction qualitative est possible, en les colorant plus ou moins spécifiquement et en les examinant au microscope.

Leur évaluation quantitative est plus délicate, les constituants cellulaires doivent être éliminés, mais les membranes elles-mêmes présentent des différences de composition, qui les rendent inégalement sensibles aux réactifs utilisés pour la séparation.

D'ailleurs, les termes sous lesquels on désigne le produit des opérations ligneux-fibre-fibre brute-cellulose-débris celluloses, montrent bien l'imprécision où l'on se trouve.

Le dosage exact offre cependant de l'intérêt pour caractériser la pureté des farines et pour renseigner sur la conduite de la mouture. De nombreuses techniques ont été proposées; elles sont différentes dans leurs principes et éloignées dans leurs résultats. Les plus sûres sont d'exécution délicate, si bien que les analystes spécialisés, ont pris l'habitude de négliger cette évaluation dans l'estimation des farines.

L'auteur s'est attaché à améliorer et préciser minutieusement les conditions expérimentales de l'ancienne méthode de Millon. Par traitements successifs, en milieux acide et alcalin, les débris sont débarrassés des matières incrustantes et l'expression en cellulose peut ici se justifier.

Les résultats obtenus par l'étude de 20 farines du commerce mettent en évidence d'intéressantes relations entre les teneurs en cellulose et les matières minérales.

Le rapport $\frac{\text{cellulose}}{\text{cendres}}$ pourra notamment être de quelque utilité, pour juger de la préparation de la farine et de la conduite de la mouture.

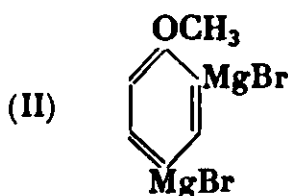
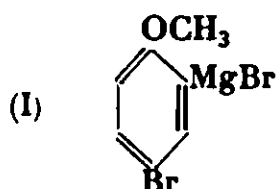
Par contre il n'a pas été possible d'établir une corrélation entre la teneur en cellulose et l'estimation au Pékar et à la pyrocatéchine.

Action du magnésium sur le dibromo-2.4 anisol ;
par M. Marcel PARY.

Le dibromo-2.4 anisol est le produit secondaire de la bromuration de l'anisol dans le sulfure de carbone : celle-ci donne 70 0/0 de para-bromo-anisol et 3 0/0 de dibromo-2.4 anisol.

Ayant cherché à préparer à partir de ce corps l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzofique (qui s'obtient par oxydation permanganique du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène), j'ai étudié l'action du magnésium sur lui.

Les combinaisons magnésiennes étant insolubles dans l'éther, il est nécessaire d'entraîner la réaction au moyen de bromure d'éthyle, et d'agiter, en opérant dans une atmosphère d'hydrogène, et en chauffant au bain-marie pendant 2 heures. Il se forme ainsi 64 0/0 de mono-magnésien (I) et 18,5 0/0 de dimagnésien (II).



Le rendement en dimagnésien peut être porté à 51,5 0/0 contre 32 0/0 de mono-magnésien, en ayant recours à la méthode d'entraînement de Grignard : on fait d'abord le mono-magnésien comme précédemment, mais en présence d'un excès de magnésium ; puis on ajoute peu à peu autant de molécules de bromure d'éthyle qu'il y a d'atomes d'halogène dans la molécule traitée.

Les rendements ont été déterminés par l'hydrolyse qui conduit au para-bromo-anisol, correspondant au mono-magnésien, et à l'anisol correspondant au dimagnésien.

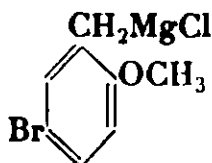
Dans les deux cas, la carbonatation s'est révélée anormale : au lieu de donner l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzofique (aiguilles de l'eau, F. 119°), et l'acide méthoxy-4 isophtalique (aiguilles de l'eau, F. 261°), elle conduit à un corps à fonction acide ou phénolique, renfermant 33,6 0/0 de brome, et qui cristallise du mélange éther-chloroforme en aiguilles microscopiques, F. 220-221°. Ce corps n'a pas été encore identifié.

L'oxydation, comme toutes celles conduisant à des phénols, ne se fait pas complètement ; dans le cas du mono-magnésien, elle donne 5 0/0 d'anisol, 32 0/0 de para-bromo-anisol, 29 0/0 de bromo-4 gaïacol (prismes hexagonaux aplatis, de l'éther de pétrole, F. 66°), et une huile brune qui doit provenir d'une décomposition de la méthyl-1-oxy-hydroquinone (prismes, du benzène ; F. 68°).

Action du bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène sur le magnésium ;
par M. Marcel PATY.

Le bromo-5 méthoxy-2 α -chlorotoluène possédant deux atomes d'halogène dans sa molécule, il était intéressant d'étudier comment il se comporte vis-à-vis du magnésium.

1° *Mono-magnésien :*



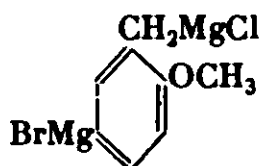
Eu opérant avec peu d'éther, en présence d'un fort excès de magnésium, et à la température la plus basse possible, ce magnésien ne s'obtient qu'avec un rendement de l'ordre de 45 0/0. Ceci est dû à la formation d'un peu de dimagnésien (4 0/0), et surtout à la production de di-bromo-5.5' di-méthoxy-2.2' di-phényléthane (aiguilles plates, de l'alcool, F. 136-137°; rendement : 25 0/0) et de résines (25 0/0), résultant de la très grande réactivité de l'atome de chlore exaltée encore par le voisinage du groupement $-OCH_3$ en ortho.

Pour déclencher la réaction, il faut ajouter au contenu du ballon quelques centimètres cubes (un ou deux) d'une solution étherée de bromure d'éthyl-magnésium préparée à part : ceci est dû à la grande instabilité du chlorure qui, même fraîchement préparé, renferme des traces d'acide chlorhydrique.

L'hydrolyse de ce magnésien a conduit au bromo-5 méthoxy-2 toluène avec un rendement de 45 0/0; la carbonatation, à l'acide bromo-5 méthoxy-2 phényl-acétique (rendement : 43 0/0); l'oxydation a donné 23 0/0 d'alcool bromo-5 méthoxy-2 benzylique, et 24 0/0 d'oxyde de bromo-5 méthoxy-2 benzyle résultant de la déshydratation de cet alcool.

Parmi les nitriles, seul le benzonitrile a donné une cétone avec un rendement permettant de l'étudier, la bromo-5 méthoxy-2 benzyl-phényl-cétone, $C_{15}H_{13}O_2Br$, aiguilles incolores fines, de l'alcool à 95°, F. 69°; semicarbazone : prismes, de l'alcool, F. 167-168°. Rendement : 23,3 0/0.

2° Di-magnésien :



On arrive à préparer le di-magnésien avec un rendement de l'ordre de 33 0/0 par la méthode d'entraînement de Grignard qui consiste à faire d'abord le mono-magnésien de la façon indiquée précédemment, en accroissant encore la quantité de magnésium; puis, à ajouter autant de molécules de bromure d'éthyle qu'il y a d'atomes d'halogène dans la molécule de l'halogénure traité.

Seule, l'hydrolyse a permis d'évaluer le rendement : elle donne 33 0/0 d'ortho-crésolate de méthyle, correspondant au di-magnésien, et 14 0/0 de bromo-5 méthoxy-2 toluène, correspondant au mono-magnésien.

La carbonatation a donné un peu d'acide bromo-5 méthoxy-2 phényl-acétique, et une résine provenant du di-acide qui doit être particulièrement instable.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 19 MAI 1939.

*Présidence de M. Dœuvre, Président.**Dégradation anaérobie de la cystéine par B. Coli.**III. Spécificité optique de la cystéinase.*

M. DESNUELLE continuant ses recherches sur la décomposition de la cystéine et de la cystine par *B. Coli* étudie l'action de ce microorganisme sur les différents isomères optiques des deux amino-acides, et obtient les résultats suivants :

Un poids donné de *d.l.*-cystéine ne peut donner naissance sous l'action de cellules de *B. Coli* adaptées à la *l.*-cystéine et lavées, qu'à une quantité d'hydrogène sulfuré moitié moindre de celle fournie dans les mêmes conditions, par un même poids de *l.*-cystéine. Des résultats identiques sont obtenus avec la *l.*- et la *d.l.*-cystine en présence du glucose comme donateur d'hydrogène sans que cela puisse être attribué à une réduction sélective de l'isomère *l.*. Enfin la mésocystine n'est aussi désulfurée qu'à moitié, ce qui indique également que la *d.*-cystéine mise en liberté au cours de sa réduction ne peut être dégradée par les bactéries.

D'autre part, si l'on soumet de la cystine racémique à l'action de *B. Coli* en présence de glucose, il est possible, quand toute la *l.*-cystine a disparu du milieu, d'isoler de la *d*(+) cystine à l'état pur. ($[\alpha]_D^{17} = +211^\circ$).

L'ensemble de ces faits conduit à penser que *B. Coli*, au cours de son adaptation, synthétise uniquement de la *l.*-cystéinase; il est donc parfaitement incapable de désulfurer la *d*(-) cystéine et la *d*(+) cystine.

Note complémentaire sur la méthode simplifiée de mesure de la tension superficielle avec un même capillaire.

M. DUCH, répondant à des demandes au sujet de sa note du 17 février 1939 (*Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 790), expose ce qui suit :

La tension superficielle inconnue A_2 du liquide 2 de densité absolue D_2 , comparé à un liquide étalon 1 de tension A_1 et de densité absolue D_1 est donnée par la relation :

$$A_2 = A_1 \cdot \frac{h_2}{h_1} \cdot \frac{D_2}{D_1} \quad (1)$$

où h_1 est la dénivellation du liquide étalon et h_2 celle du liquide 2 dans le même tube capillaire.

Il est intéressant de faire l'opération d'étalonnage une fois pour toutes en choisissant un corps étalon de purification facile, dont on connaît avec précision les constantes physiques A_1 et D_1 à température déterminée. La relation (1) peut s'écrire :

$$A_2 = \frac{A_1}{D_1} \cdot \frac{1}{h_1} \cdot h_2 D_2 \quad (2)$$

$$\text{en posant : } A_2 = k \cdot h_2 \cdot D_2 \quad (3)$$

on définit par là la constante du capillaire (k) qui sera valable pour tous les corps 2 à étudier avec lui et que l'on inscrira sur le tube après sa détermination.

Elle comporte donc la seule mesure de h_1 avec toute la précision requise. Ainsi, on aurait pour le benzène à 20° (en contact avec l'air) :

$$k = \frac{28,9}{0,880} \cdot \frac{1}{h_1}$$

Cette constante est valable dans un intervalle très étendu de température (plus de 200°), sa correction est une simple correction de dilatation du verre.

La relation (3) permettra le calcul de A_2 après détermination de h_2 et de D_2 .

Si l'on veut une précision de un centième, une simple lecture à l'œil entre deux divisions est convenable : il conviendra de choisir le capillaire de façon à obtenir des dénivellations de 150 degrés de l'ancienne graduation thermométrique.

La pointe de réglage du niveau dans la cuvette peut être constituée par une pointe de verre étirée conique soudée au centre et dans le fond concave; on sera ainsi sûr de son immuabilité. Elle subira, avant sa fixation, un léger coup de flamme afin d'éviter son bris par la chute du capillaire.

Le nettoyage d'un capillaire ayant servi à l'étude de carbures, même volatils, ou de corps gras demande un nettoyage par aspiration avec le mélange sulfochromique bouillant si l'on veut passer impunément à celle de solutions aqueuses.

L'observation à la loupe peut entraîner des erreurs de parallaxe considérables; pour les éviter, il faut la centrer sur le point visé en disposant le plan d'intersection de ses dioptries parallèlement à la tige du capillaire.

Nous nous permettons de signaler que, sous la réserve qui précède, la loupe permet la lecture facile de thermomètres et tiges graduées dont les divisions sont dépouillées de leur vernis, effet qui est dû à la divergence des rayons réfléchis par le creux des gravures (emploi d'une loupe d'horloger de 3 à 5 cm. de foyer).

Sur le l-citronnellol.

M. DŒUVRE a isolé le l-citronnellol à partir du mélange citronnellol-géraniol provenant de l'essence de géranium Bourbon sim-

plement saponifiée et rectifiée. Par déshydrogénation catalytique sur le cuivre il se forme les deux aldéhydes correspondants : le citronnellal et le citral, qui sont séparables par distillation. Le *l*-citronnellal, soumis ensuite à la réduction par C_2H_5OMgCl , conduit au *l*-citronnellol : Eb_{10} : 108-109°; $d_4^{20} = 0,859$; $[\alpha]_D^{20} = -2^{\circ},15$. Cet alcool, examiné par ozonolyse, contient moins de 1 0/0 du composé à forme méthylénique : le diméthyl-3.7-octène-7-ol. Il est constitué, à raison de 99 0/0 au moins, par le corps à forme isopropylidénique : le diméthyl-3.7-octène-6-ol; et il représente le véritable antipode optique du *d*-citronnellol, mais son faible pouvoir rotatoire montre que l'échantillon obtenu est assez fortement racémisé.

MEMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 149. — Détermination des tensions de vapeurs des solutions d'acide hypochloreux à 10° et 20° C ; par MM. J. OURISSON et M. KASTNER.

(2.4.1939.)

Résumé d'une étude sur les déterminations expérimentales de la tension de vapeur des solutions d'acide hypochloreux, et sur les équilibres en phase gazeuse entre les composés Cl_2O , ClOH et H_2O , pour les températures de 10° et 20° C. Appareillage. Résultats des expériences et diagrammes.

La présente communication résume une étude sur les déterminations de la tension de vapeur des solutions d'acide hypochloreux, et sur les équilibres en phase gazeuse entre les composés Cl_2O , ClOH et H_2O , pour les températures de 10° et 20° C.

Signalons que dans une note sur l'acide hypochloreux et ses méthodes de préparation, présentée au Congrès de Chimie Industrielle de Nancy en septembre 1938, la courbe des tensions à 20° C a déjà été donnée.

Nous tenons à citer et à remercier M. Rosenkranz du Laboratoire de M. Kubelka à Prague qui a vérifié nos données et établi la courbe à 10° C.

MODE OPÉRATOIRE.

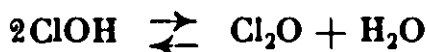
La méthode utilisée est la suivante :

On fait passer très lentement des quantités déterminées d'air finement divisé dans les solutions étudiées. Dans l'air sortant on dose par analyse, d'une part le chlore total soit $\text{Cl}_2\text{O} + \text{ClOH} + \text{Cl}_2$, et d'autre part $\text{Cl}_2\text{O} + \text{ClOH}$.

D'après la réaction suivante : $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{KI} = 2\text{KCl} + 2\text{KOH} + 2\text{I}_2$, le titre en alcalinité donne le total Cl_2O et ClOH (ClOH réagissant dans cette réaction comme Cl_2O). Le chlore élémentaire libéré par la décomposition de la solution n'est pas titré dans ce dosage, car il ne libère pas de potasse. Le dosage de l'iode total libéré donne le titre en chlore actif total.

Nous avons rencontré certaines difficultés dans ces expériences :

La saturation complète de l'air est lente, probablement du fait que dans la solution l'équilibre



est constamment rompu et ne se rétablit que très lentement. Cl_2O

bien que présent en faible concentration, s'entraînerait apparemment plus vite que ClOH .

D'autre part, il y a lieu d'éviter l'entraînement des gouttelettes de liquide qui fausse évidemment les résultats d'une manière considérable.

En troisième lieu, le pouvoir oxydant extrêmement fort des vapeurs nous interdisait l'emploi des joints en caoutchouc. L'appareillage devait être assemblé soit par soudure, soit par rodage étanche en l'absence de lubrifiant.

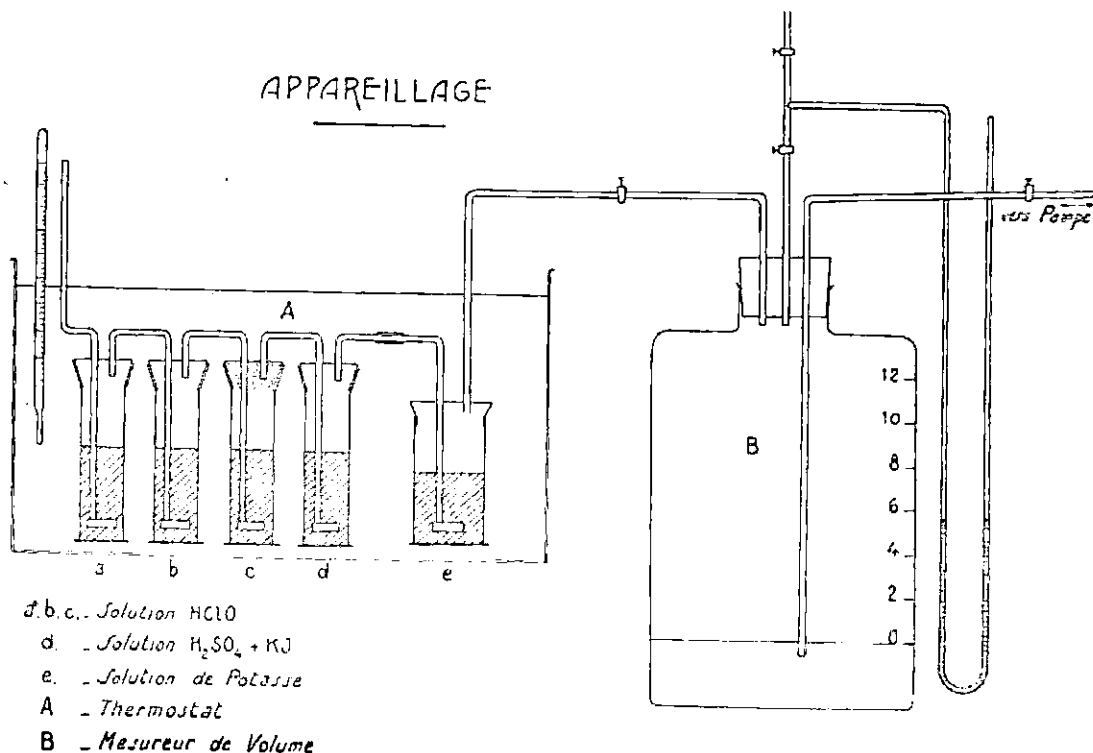
Appareillage.

Nous avons utilisé l'appareillage représenté sur la figure 1.

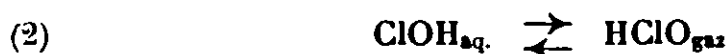
Les flacons barboteurs ont été équipés avec des plaques en verre fritté Iéna n° G 1 de façon à obtenir une bonne division de l'air. Dans les trois premiers, on a disposé la solution d'acide hypochloreux à étudier de façon à obtenir la saturation complète à la température de l'expérience. Du coton de verre disposé à la partie supérieure du troisième flacon retenait les particules qui auraient pu être entraînées mécaniquement. Dans le quatrième flacon on a mis la solution d'iodure de potassium acidulée à l'acide sulfurique, et le cinquième flacon contenait de la potasse, afin de pouvoir vérifier si l'absorption avait été totale dans le quatrième flacon. Enfin, une bouteille graduée de 13 litres a été disposée comme mesureur de débit. Les débits d'air utilisés ont été de 1 à 3 litres par heure.

L'ensemble des flacons-laveurs ainsi que les tubes de raccordement ont été placés dans un thermostat maintenu à la température de l'expérience.

Résultats.



Les résultats expérimentaux nous montrent que, contrairement aux indications bibliographiques, la teneur en ClOH du gaz par rapport à Cl_2O n'est pas négligeable. Nous sommes ainsi en présence de deux processus d'évaporation :



La loi d'action de masse nous donne :

$$(3) \quad p_{\text{Cl}_2\text{O}_{\text{gaz}}} = K_1 \cdot [\text{ClOH}]_{\text{aq.}}^2 \quad \text{et}$$

$$(4) \quad p_{\text{HClO}_{\text{gaz}}} = K_2 \cdot [\text{ClOH}]_{\text{aq.}}$$

Les équations (3) et (4) réunies donnent la pression totale en Cl actif.

$$(5) \quad p_{\text{Cl, a}} = 2p_{\text{Cl}_2\text{O}} + p_{\text{HClO}} = 2K_1 [\text{ClOH}]_{\text{aq.}}^2 + K_2 \cdot [\text{ClOH}]_{\text{aq.}}$$

Nous avons trouvé pour les constantes :

Pour 10°C : $2K_1 = 0,42$ $K_2 = 0,24$ (pressions en mm. Hg)

Pour 20°C : $2K_1 = 1,30$ $K_2 = 0,70$.

D'après ces données, on peut calculer les constantes aux autres températures d'après les lois de la thermodynamique. Par exemple à 30°C , ces constantes deviennent :

$$2K_1 = 3,74 \quad K_2 = 1,89$$

La tension partielle de vapeur d'eau n'a pas été déterminée directement. Comme pour ces solutions relativement diluées la tension varie peu avec la concentration, il nous a paru préférable de calculer cette tension d'après la formule classique d'abaissement de tension de vapeur moléculaire, l'acide hypochloreux n'étant pratiquement pas dissocié et se comportant normalement (ainsi que l'indique la bibliographie dans les déterminations cryoscopiques).

On a :

$$(6) \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = p'_{\text{H}_2\text{O}} \left\{ 1 - \frac{[\text{ClOH}]}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{ClOH}]} \right\}$$

$p'_{\text{H}_2\text{O}}$ étant la tension de vapeur de l'eau pure à la température considérée et $p_{\text{H}_2\text{O}}$ la tension de vapeur de l'eau dans le système étudié.

La tension de vapeur totale de la solution est :

$$(7) \quad P = p_{\text{Cl}_2\text{O}} + p_{\text{HClO}} + p_{\text{H}_2\text{O}} = K_1 \cdot [\text{ClOH}]^2 + K_2 \cdot [\text{ClOH}] + p'_{\text{H}_2\text{O}} \left\{ 1 - \frac{[\text{ClOH}]^2}{[\text{H}_2\text{O}] + [\text{ClOH}]} \right\}$$

Nous donnons ci-dessous :

1° Les résultats de nos expériences pour les températures de 10° et 20°C ainsi que les chiffres calculés pour ces deux températures d'après (5) ;

2° Les diagrammes aux températures de 10° et 20° C calculés avec les constantes $p.9$ et d'après les formules (3), (4), (6), (7).

Tableau 10° C.

Concentration en ClOH en moléc. g. pour 1000 g. H ₂ O	Pression partielle ($p_{Cl_2, a}$) calculé en Cl actif	
	Trouvé	Calculé
0,26	0,007	0,001
0,57	0,29	0,27
0,70	0,36	0,37
0,00	0,56	0,56
1,05	0,67	0,70
1,23	1,06	0,93
1,55	1,59	1,18
1,65	1,65	1,54
1,92	2,06	2,00
2,00	2,16	2,16
2,03	2,10	2,21

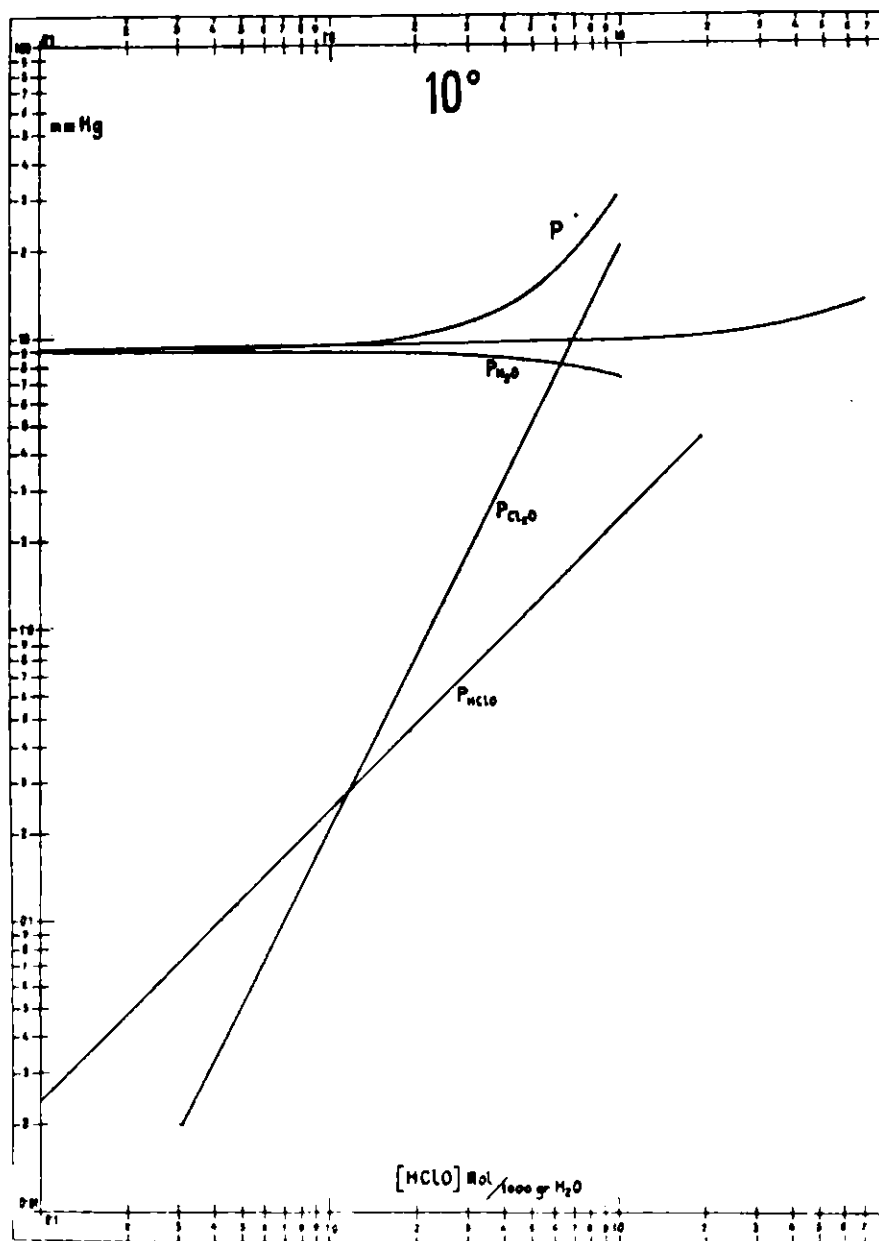
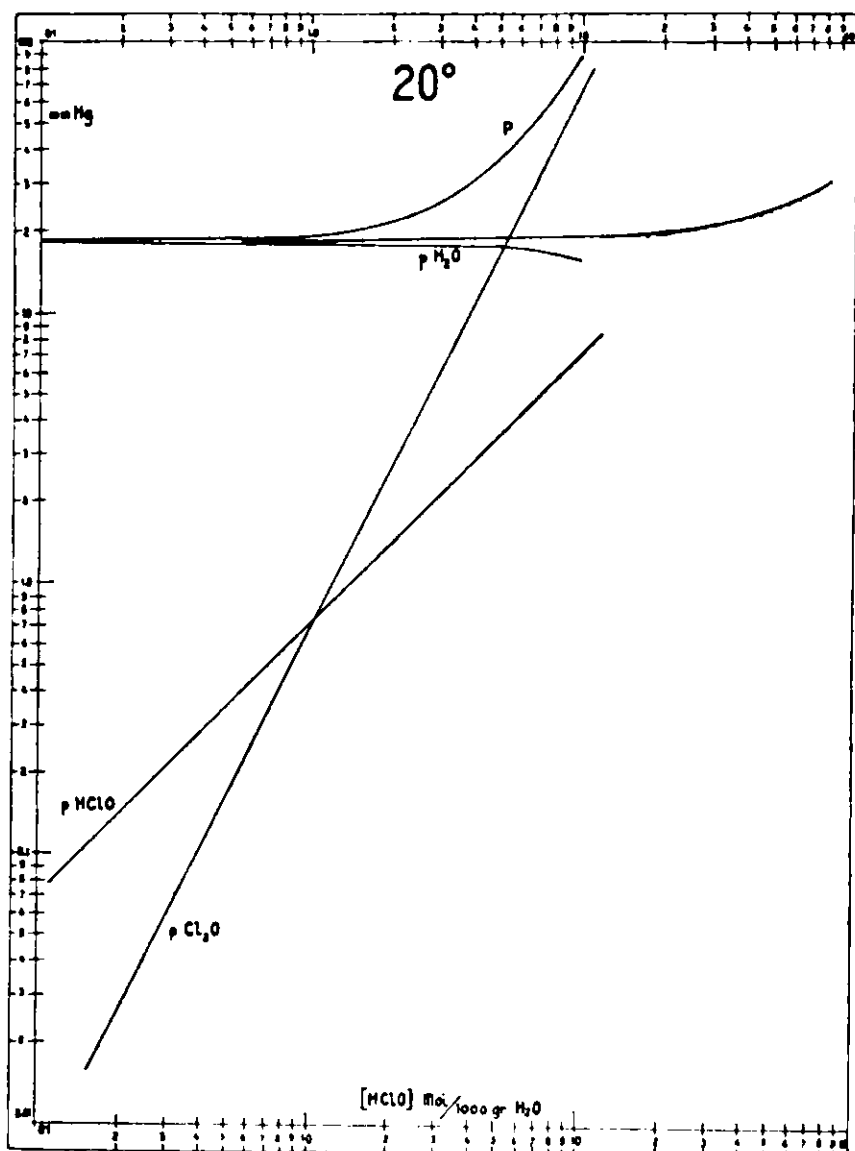


Tableau 20° C.

0,148	0,16	0,13
0,149	0,15	0,13
0,178	0,18	0,17
0,175	0,13	0,16
0,189	0,15	0,18
0,222	0,23	0,22
0,287	0,21	0,22
0,287	0,10	0,30
0,327	0,36	0,37
0,545	0,68	0,77
0,553	0,74	0,78
0,641	1,11	0,98
0,651	1,2	1,0
0,672	1,2	1,1
0,747	1,2	1,2
0,771	1,0	1,3
0,812	1,1	1,4
0,842	1,2	1,5
0,043	1,4	1,8
0,041	1,5	1,8
1,22	2,7	2,6
1,52	4,1	4,0
2,55	10,3	10,7
2,68	10,9	11,1



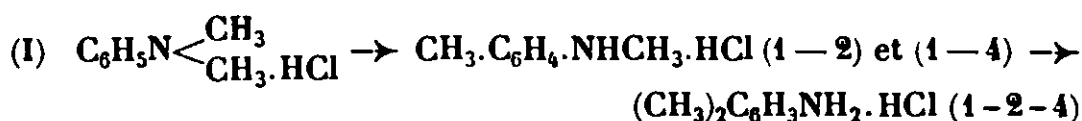
(Laboratoire de Recherches de la Société
« Potasse et Produits Chimiques », à Thann.)

**N° 150. — Etude spectrale sur les arylamines
et leurs chlorhydrates ; par Anna WOHL.**

(1.4.1939.)

On sait depuis longtemps que certains dérivés de substitution des phénols (éthers-oxydes, éthers-sels, etc...), certains sels d'amines substituées à l'azote sont susceptibles de subir des transpositions intramoléculaires quand on les soumet à une température suffisamment élevée. Les radicaux fixés sur l'oxygène phénolique ou sur l'atome d'azote permutent avec des atomes d'hydrogène du noyau aromatique en sorte qu'il se fait respectivement des phénols et des amines substitués sur le noyau.

C'est ainsi, par exemple, que si l'on chauffe le sel d'une amine (N-alcoylaniline secondaire, tertiaire ou d'ammonium quaternaire), on peut obtenir des anilines alcoylées sur le noyau. Cette réaction dans le cas du chlorhydrate de diméthyl'aniline peut être représentée par le schéma :



D'autre part, à la suite d'une série d'observations concernant la stabilité comparée d'isomères transformables l'un dans l'autre par la chaleur et leur absorption dans l'ultraviolet, M^{me} Ramart a été conduite à l'énoncé suivant :

« Quand deux substances A et A' peuvent se transformer l'une dans l'autre par la chaleur, la vitesse de transformation sera plus grande dans le sens $A \rightarrow A'$, si pour une même valeur du coefficient d'absorption la fréquence correspondant à A' est plus faible que celle qui correspond à A, ou, plus brièvement, si la branche ascendante de la courbe d'absorption de A' est située plus près du visible que celle qui correspond à A ».

J'ai soumis cet énoncé au contrôle expérimental en ce qui regarde la transformation des sels d'anilines secondaires et tertiaires en toluidines et xyloïdines (schéma I).

L'étude des relations entre la stabilité comparée des anilines et la position de leurs bandes d'absorption exigeait la connaissance de l'absorption des amines et de leurs sels, puisque en réalité ces transformations se font en présence d'acide.

J'ai donc effectué ces mesures, pour une part en collaboration avec M^{me} Ramart (1), apportant ainsi une contribution à la connaissance de la couleur des arylamines et de leurs sels.

Des études qualitatives de l'absorption des différentes arylamines ont déjà été faites, mais en ce qui regarde les mesures de coefficients d'absorption, elles n'avaient été effectuées que pour les anilines et la toluidine.

Par suite des changements de couleur que ces substances subis-

(1) M^{me} RAMART et M^{me} WOHL, C. R., 1933, 196, 1804.

sent quand on les dissout dans différents solvants, on bien suivant qu'elles sont sous forme de base ou de sel, leur étude spectrale est particulièrement intéressante.

Si l'on examine le spectre des bases telles que ArNH_2 , ArNHR , $\text{ArN}(\text{R}_2)$ on constate que le noyau aromatique et le groupe fonctionnel exercent une forte influence mutuelle; la position et l'intensité d'absorption des bandes de ces amines sont en effet très différentes de celles des carbures ArH .

Par contre, la position de la bande d'absorption la plus proche du visible des chlorhydrates de ces mêmes bases, en milieu fortement acide, est tout à fait semblable à celle des carbures ArH . Il semble par suite que le noyau aromatique et la fonction amine (sous forme de sel) n'exercent plus la même influence mutuelle.

Ley et Pfeiffer (2) et Scheibe (3) avaient constaté des phénomènes analogues (mesures qualitatives).

Les résultats de mes mesures confirment les observations faites par ces savants et mettent en évidence la généralité du phénomène, les spectres d'absorption de l'aniline, de la diméthylaniline, des ortho- et para-N-méthyl-toluidines, de l'amino-1-diméthyl-2.4-benzène sont, en milieu chlorhydrique, tout à fait semblables à ceux des carbures dont dérivent ces bases (position des bandes et intensité d'absorption).

En ce qui regarde les relations entre la stabilité des isomères et leur absorption, j'ai pu constater le fait suivant :

Si l'on compare la position de la bande la plus proche du visible de chacune de ces amines (sous forme de base) on observe (*fig. 2*), que ces bandes se succèdent vers le visible dans l'ordre suivant : N-méthyl-o-toluidine $\rightarrow$ amino-1-diméthyl-2.4-benzène $\rightarrow$ diméthylaniline $\rightarrow$ N-méthyl-p-toluidine. En sorte que si c'était sous forme de bases que les amines subissaient la transformation intramoléculaire la règle de M^{me} Ramart ne s'appliquerait pas.

Si l'on étudie l'absorption des chlorhydrates on constate que le déplacement vers le visible de la première bande d'absorption (*fig. 1*) se fait dans l'ordre suivant :



ce qui est en accord avec la règle précédente.

Or, et il est tout à fait intéressant de le souligner, précisément ces transpositions sont seulement observées avec les sels.

Pour effectuer les déterminations précédentes, il était nécessaire d'avoir à l'état très pur chacune de ces amines; or ces substances fondent bas en sorte qu'on ne peut les purifier par cristallisation et la séparation des amines isomères ne peut se faire par distillation fractionnée.

Afin d'obtenir chacune des bases exemptes d'isomères, j'ai, tout d'abord, préparé les dérivés acétylés correspondants qui cristal-

(2) LEY et PFEIFFER, *Ber.*, 1921, 54, 363.

(3) SCHEIBE, *Ber.*, 1926, 59, 2617.

lisent bien, et qui par suite ont été aisément purifiés, et c'est à partir de ces amides que par saponification j'ai préparé les amines.

Toutes ces amines possèdent dans l'ultraviolet moyen trois bandes d'absorption principales A, B, C (voir *fig. 1*), seules les deux premières bandes A et B possèdent un maximum d'absorption dans cette région, la troisième bande C se prolonge dans l'ultraviolet plus lointain.

Les bandes des solutions alcooliques se trouvent légèrement déplacées vers le visible vis-à-vis de celles des solutions hexaniques (*fig. 1*, *courbes 2 et 3*).

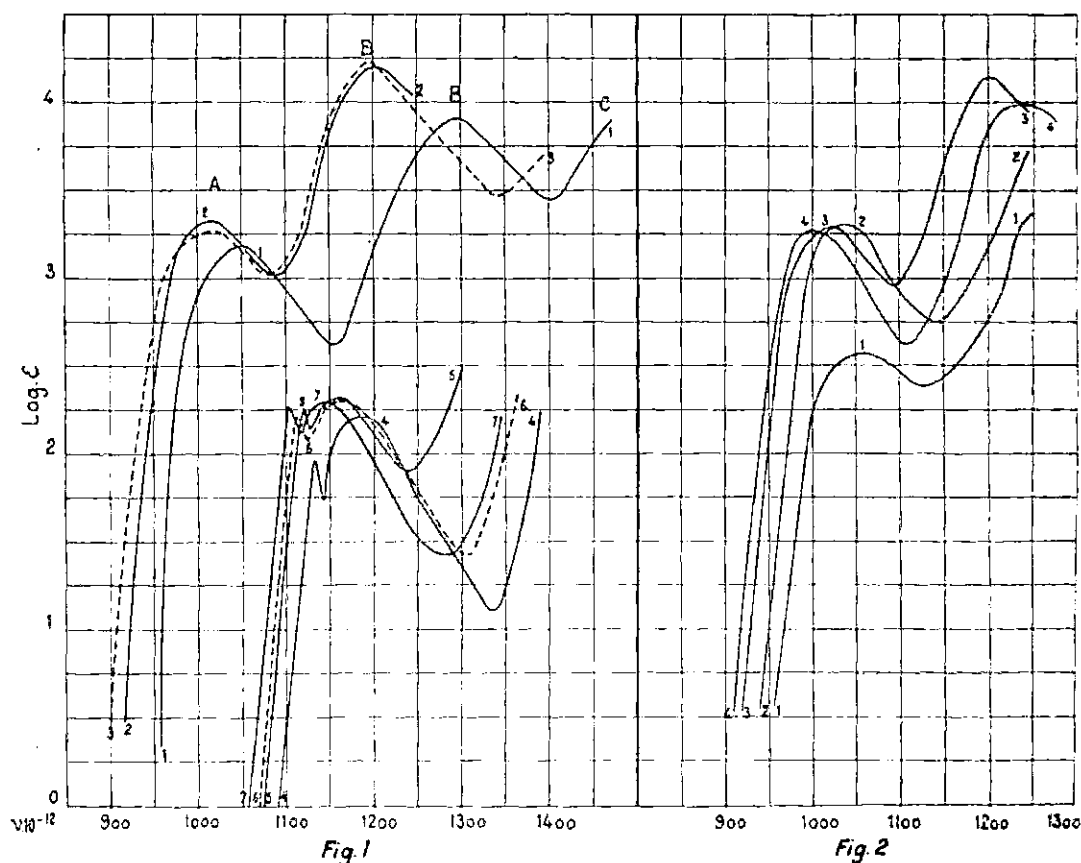
La N-méthyl-o-toluidine est notablement plus transparente (intensité d'absorption plus faible, position des bandes plus loin du visible) que son isomère para (*fig. 2*).

Le remplacement des atomes d'hydrogène par des groupes méthyle sur la fonction amine provoque à la fois un déplacement des bandes vers le visible et une augmentation de l'intensité d'absorption ainsi qu'on peut le voir sur la figure 1 où se trouvent tracées les courbes de l'aniline (*courbe 1*) et de la diméthylaniline (*courbe 2*).

La transformation des bases en sels, entraîne une différence considérable dans la couleur de ces deux séries de corps.

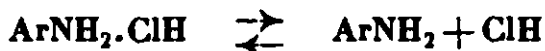
Si l'on effectue les mesures d'absorption en milieu fortement acide (par exemple ClH aqueux N/2) le spectre du chlorhydrate est pratiquement identique au spectre du carbure ArH.

C'est ainsi que la bande d'absorption la plus proche du visible du chlorhydrate de diméthylaniline occupe la même position que



celle du benzène ; il en est de même en ce qui concerne l'absorption de la N-méthyl-*o*-toluidine et de la N-méthyl-*p*-toluidine, la position de la bande la plus proche du visible des chlorhydrates de ces amines coïncide avec celle du toluène ; de même la première bande du chlorhydrate de l'amino-1-diméthyl-2.4-benzène est identique comme position et intensité d'absorption à la première bande du métaxylène.

Si l'on dissout un des chlorhydrates dans de l'alcool ou dans l'eau sans ajouter un excès d'acide, le sel étant en partie dissocié, le spectre obtenu correspond à celui d'un mélange contenant une forte proportion de base.



Cette observation m'a conduit à étudier l'absorption des chlorhydrates d'arylamines dans différentes solutions afin de poursuivre leur degré de dissociation.

Il était à prévoir, qu'abstraction faite de la température, trois facteurs principaux devaient influencer sur ce degré de dissociation : l'acidité du solvant (acide chlorhydrique à différentes concentrations), la concentration de la solution en chlorhydrate de base étudiée et enfin le caractère et la position des fonctions se trouvant sur le noyau de l'arylamine.

Pour étudier systématiquement l'action de ces trois facteurs j'ai mesuré l'absorption des chlorhydrates des amines suivantes : aniline, *o*- et *p*-toluidines, *o*- et *p*-anisidines, acides *o*- et *p*-aminobenzoliques.

1° Acidité du solvant :

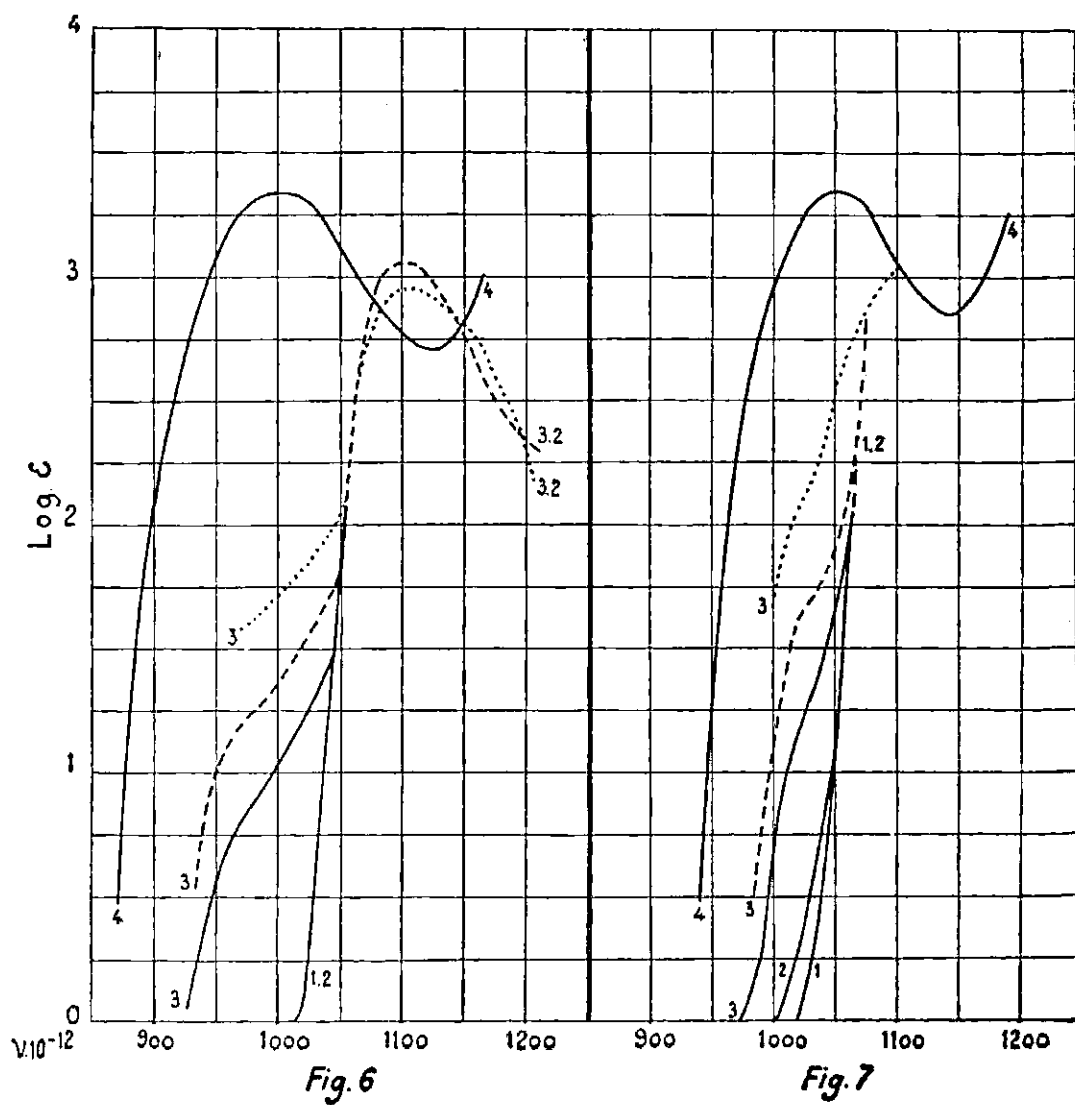
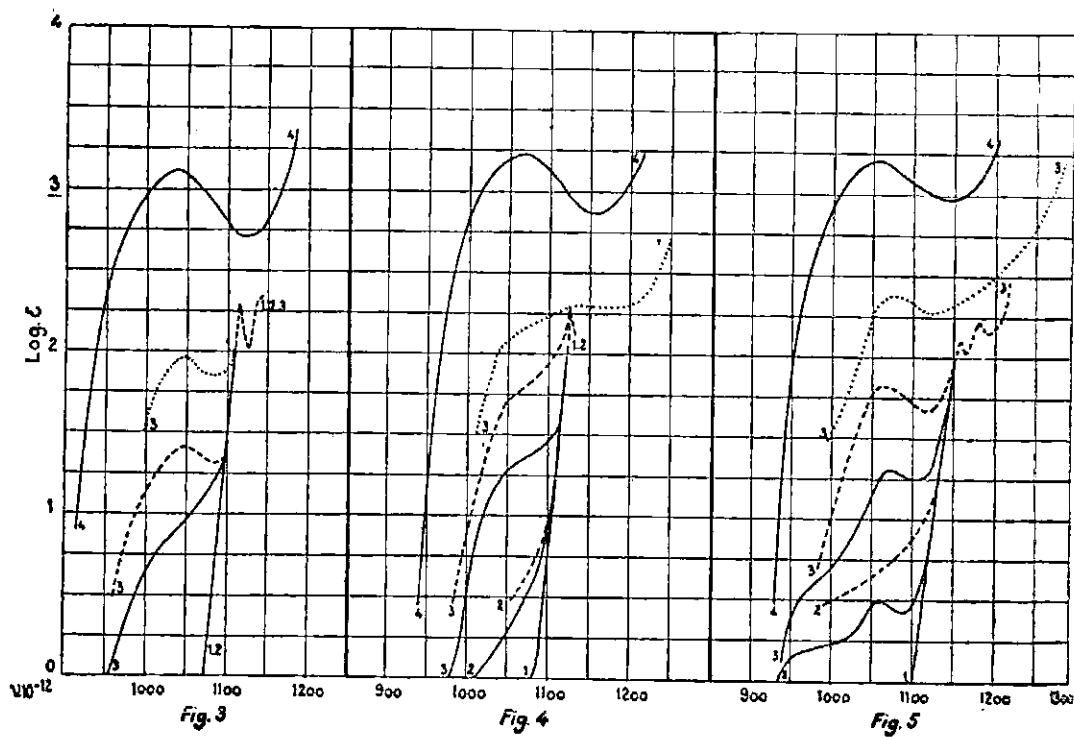
Pour chaque amine les mesures ont été faites en dissolvant son chlorhydrate successivement dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique à différentes concentrations.

Ainsi, par exemple, j'ai mesuré l'absorption des solutions de chlorhydrate d'aniline déci-normales dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique N/100, dans l'acide chlorhydrique N/10, puis N/5, etc.

J'ai recommencé cette série de mesures sur des solutions de chlorhydrate d'aniline centi-normales, et enfin sur des solutions milli-normales. Afin d'avoir des résultats comparables, des conditions identiques ont été choisies pour des mesures effectuées avec d'autres sels d'amines.

Les résultats de ces mesures sont représentés dans les figures 3, 4, 5, 6, 7, 8, et 9. On voit que dans l'eau tous les chlorhydrates sont fortement dissociés. Les courbes obtenues se situent, surtout pour la première branche ascendante, entre la courbe du chlorhydrate pur (connue grâce à des mesures effectuées en milieu fortement chlorhydrique, empêchant la dissociation) et la courbe de l'arylamine correspondante (4), qui est située plus près du visible et dont le maximum d'absorption est plus élevé.

(4) Les mesures pour les bases libres ont été effectuées en solution alcoolique en raison de leur faible solubilité dans l'eau. Toutefois les comparaisons restent possibles à cause du changement relativement faible de la courbe dû à cette différence de solvant.



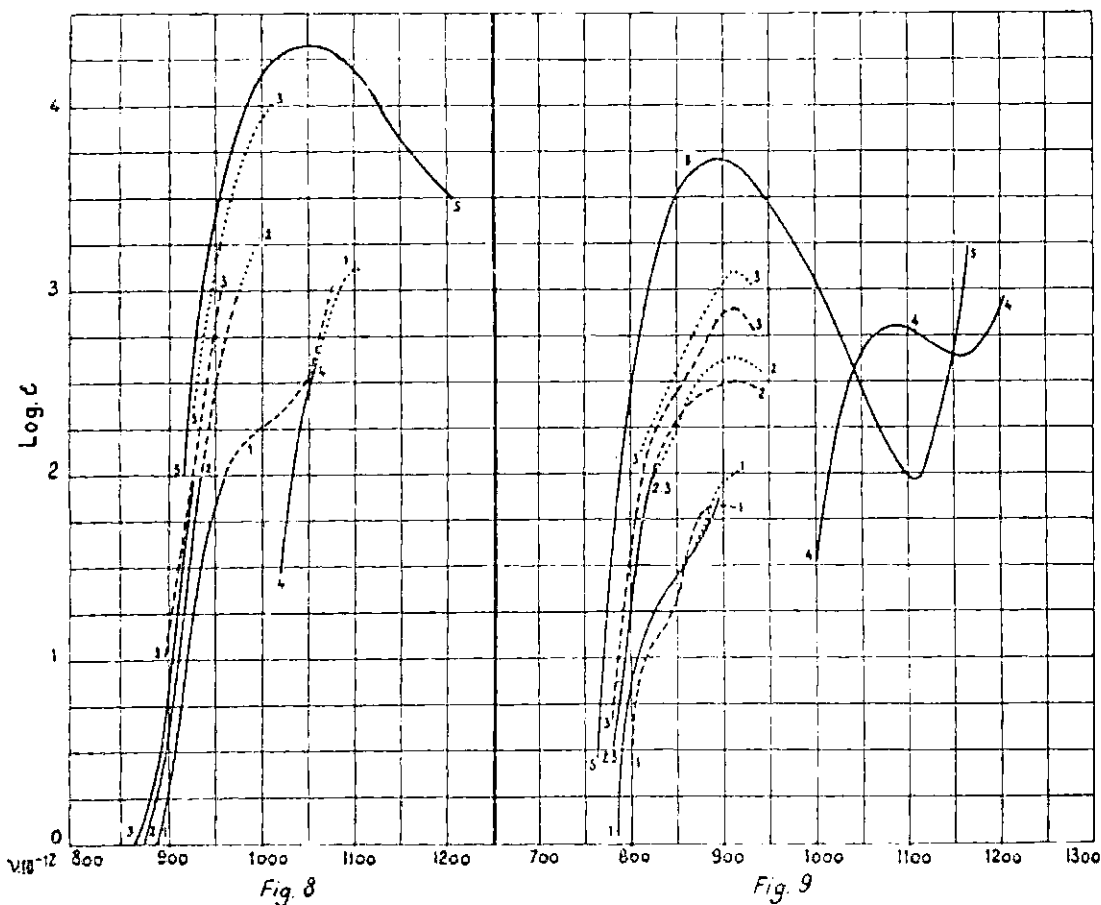
Le degré de dissociation diminue beaucoup en passant de la solution aqueuse à la solution chlorhydrique N/100 — dans la solution N/10 elle est très faible. Enfin si l'on étudie les solutions plus concentrées en ClH on trouve l'absorption du chlorhydrate non dissocié.

L'influence de la quantité de l'acide chlorhydrique contenu dans le solvant est évidemment plus marquée pour les solutions à faible teneur en sel, l'acide chlorhydrique se trouvant relativement en plus grand excès.

2° Concentration de la solution en chlorhydrate de base :

En mesurant l'absorption soit des solutions aqueuses, soit des solutions aqueuses chlorhydriques d'un titre donné on peut suivre l'influence de la concentration du sel dissous sur le degré de dissociation. C'est ainsi que j'ai pu comparer les absorptions pour des solutions aqueuses et chlorhydriques en étudiant successivement des solutions contenant 1/10, 1/100 et enfin 1/1000 de molécule de chlorhydrate de base par litre. (Voir *fig. 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9*. Dans ces figures les courbes tracées en traits pleins (—) représentent les solutions des chlorhydrates décimales, celles qui sont tracées en tirets (---) représentent les solutions de chlorhydrates centi-normales, enfin les courbes tracées en pointillé (····) correspondent aux solutions millinormales.)

Ce sont les solutions les plus diluées qui sont les plus dissociées.



En particulier, les solutions aqueuses à N/1000 donnent des courbes rappelant nettement, par leur forme et la position de leurs maxima, les courbes des arylamines correspondantes. Le phénomène est si net que dans certains cas une étude des spectres d'absorption doit permettre non seulement d'évaluer qualitativement mais de calculer approximativement le degré de dissociation des chlorhydrates étudiés (5).

3° Caractère et position des substituants :

Comme il était à prévoir, pour une fonction amine donnée, le degré de dissociation doit varier suivant le nombre, la nature et la position des autres substituants sur le noyau aromatique.

Dans le cas de toluidines, ainsi que dans celui des anisidines et des acides aminobenzoliques les dérivés ortho- donnent des chlorhydrates plus dissociés que les dérivés para-substitués.

Enfin le caractère de la fonction substituante joue un rôle important.

Dans les séries étudiées ce sont les acides aminobenzoliques qui sont les plus dissociés, les toluidines viennent ensuite et les anisidines se placent après les toluidines.

En résumé l'étude méthodique des spectres d'absorption des quelques arylamines m'a permis de connaître l'influence due à chacun des trois facteurs mentionnés plus haut. Ces influences s'ajoutent évidemment dans chaque cas pour donner une dissociation résultante dans des conditions déterminées.

TABLEAU I.

Fig. 1. — (1) aniline en sol. dans l'hexane ; (2) diméthylaniline en sol. dans l'hexane ; (3) diméthylaniline en sol. dans l'alcool ; (4) diméthylaniline en sol. dans ClH N/2 ; (5) N-méthyl-*o*-toluidine en sol. dans ClH N/2 ; (6) N-méthyl-*p*-toluidine en sol. dans ClH N/2 ; (7) amino-1-diméthyl-2.4-benzène en sol. dans ClH N/2.

Fig. 2. — (1) N-méthyl-*o*-toluidine en sol. dans l'alcool ; (2) amino-1-diméthyl-2.4-benzène en sol. dans l'alcool ; (3) diméthylaniline en sol. dans l'alcool ; (4) N-méthyl-*p*-toluidine en sol. dans l'alcool.

TABLEAU II.

Pour plus de clarté seules les branches les plus proches du visible (les plus caractéristiques pour la dissociation) sont représentées dans ces figures.

———— solution de chlorhydrate décimale.
 - - - - - — centimale.
 — millimale.

Fig. 3. — (1) chlorhydrate de *p*-toluidine dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) *p*-toluidine dans l'alcool.

(5) Pendant que se poursuivaient ces recherches M. WATERMAN et ses collaborateurs ont publié un mémoire *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 643 et 1916, dans lequel les auteurs proposent un mode de calcul du degré de dissociation des sels d'arylamines d'après leur spectre d'absorption et prennent le chlorhydrate d'aniline comme exemple.

Fig. 4. — (1) chlorhydrate de *o*-toluidine dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) *o*-toluidine dans l'alcool.

Fig. 5. — (1) chlorhydrate d'aniline dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) aniline de l'alcool.

TABLEAU III et TABLEAU IV.

Pour plus de clarté seules les branches les plus proches du visible (les plus caractéristiques pour la dissociation) sont représentées dans ces figures.

———— solution de chlorhydrate déclinormale.
 - - - - - — — — — — centinormale.
 — — — — — millinormale.

Fig. 6 — (1) chlorhydrate de *p*-anisidine dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) *p*-anisidine dans l'alcool.

Fig. 7 — (1) chlorhydrate de *o*-anisidine dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) *o*-anisidine dans l'alcool.

Fig. 8 — (1) chlorhydrate de l'acide *p*-aminobenzoïque dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) — — — — — ClH N/2.
 (5) acide *p*-aminobenzoïque dans l'alcool.

Fig. 9 — (1) chlorhydrate de l'acide *o*-aminobenzoïque dans ClH N/10.
 (2) — — — — — N/100.
 (3) — — — — — eau.
 (4) — — — — — ClH N/2.
 (5) acide *o*-aminobenzoïque dans l'alcool.

N° 151. — L'absorption dans l'ultraviolet des sels de diazonium; par M^{lle} Anna WOHL.

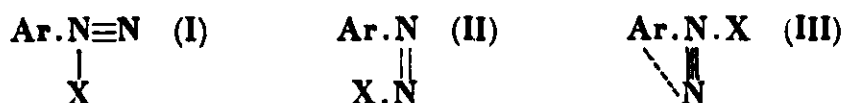
(19.4.1939.)

L'auteur étudie les spectres d'absorption de quelques séries de sels de diazonium, préalablement isolés et purifiés, en vue de connaître l'influence exercée sur cette absorption par différents substituants suivant leur nature et la place qu'ils occupent sur le noyau.

Le fait que certains sel de diazoniam sont colorés et que d'autres sont blancs a conduit Hantzsch (1) à étudier la structure de ces composés en relation avec leur couleur. Son attention a été attirée par le fait que certains sels colorés à l'état solide donnent des solutions incolores dans les solvants ionisables tel que l'eau. Ceci prouve d'après ce savant que c'est l'ion azonium de ces corps qui est incolore et qu'à l'état solide, la structure de ces substances doit différer de leur structure en solution.

(1) HANTZSCH, *Ber.*, 1900, 33, 2179; EULER et HANTZSCH, *Ber.*, 1901, 34, 4168.

De plus, il constate que les sels colorés sont plus explosifs que les sels incolores et après une étude systématique il classe les sels de diazonium en plusieurs séries d'après leur pouvoir explosif et l'intensité de leur couleur. Il arrive à la conclusion qu'en solution ces corps sont sous forme de sels de diazonium vrais (I) et, qu'à l'état solide, les sels colorés existent (au moins pour la plus grande partie) sous la forme diazotique syn- (II), favorisant la décomposition en N_2 et ArX et provoquant la coloration observée. Les sels incolores à l'état solide aurait la structure de sels de diazonium.



Plus tard, le même auteur (2) approfondit la question en soumettant les sels de diazonium à l'étude spectrale. Cette étude, purement qualitative, lui permet cependant de conclure que tous les sels de diazonium, aussi bien colorés qu'incolores, possèdent la même structure. Tous les sels de diazonium (du moins ceux que Hantzsch a étudiés) auraient d'après lui une bande caractéristique de leur fonction due à une valence secondaire entre l'azote trivalent et le noyau benzénique (III).

Ikuzo Fukushima et Masao Horio (3) arrivent à une conclusion différente. D'après ces auteurs, qui ont mesuré les absorptions de sels de diazonium ayant différents substituants sur le noyau benzénique, ces corps peuvent avoir diverses structures suivant le caractère des substituants. Ils attribuent en particulier la formule I aux dérivés ayant les radicaux NO_2 , SO_3H , CO_2H , CH_3 , Cl . La structure des dérivés ayant des radicaux OH , OCH_3 , et OC_2H_5 n'est pas indiquée.

Enfin, en 1936, Waterman et ses collaborateurs (4) soumettent le chlorure de benzenediazonium et le chlorure de *p*-toluenediazonium à l'analyse spectrale. Toutefois ces savants n'ont pas isolé à l'état sec et pur les produits qu'ils ont étudiés. Ils effectuent directement les mesures sur les solutions au sein desquelles ont été faites les diazotations. C'est la disparition complète de NO_2Na qui signale aux auteurs la fin de la réaction, supposée quantitative. Ils ne tirent d'ailleurs aucune conclusion de ces mesures.

(2) HANTZSCH et LIPSCHITZ, *Ber.*, 1912, 45, 3011.

(3) IKUSO FUKUSHIMA et MASAO HORIO *Journ. Soc. chem. Ind. Japon* [suppl.], 1931, 34, 304 B. Les présentes recherches étant terminées, j'ai eu connaissance de ce travail. Je n'ai pas pu me procurer le mémoire original. D'après la traduction anglaise (texte sans courbes) ces savants concluent que les substituants tels que NO_2 , SO_3H , CO_2H , CH_3 , Cl en position ortho-, méta- et para- n'apportent pas de changement dans le caractère de l'absorption du sel de benzenediazonium, les dérivés correspondants ont la même structure que lui; par contre les dérivés du sel de benzenediazonium possédant des radicaux OH , OCH_3 , OC_2H_5 , ayant une absorption différente doivent avoir aussi une structure différente.

(4) HARBERTS, HEERTJES, van der HULST et WATERMAN, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1936, 3, 643.

J'ai abordé cette étude en vue de déterminer l'absorption quantitative de ces corps, *préalablement isolés et purifiés*, et de connaître l'influence exercée par différents substituants suivant leur nature et la place qu'ils occupent sur le noyau.

L'étude a porté sur les sulfates de diazonium dérivés des amines suivantes :

Aniline, ortho-, méta- et para-toluidines, ortho- et para-anisidines, acides ortho-, méta- et para-aminobenzolques et β -naphthylamine.

Toutes les mesures ont été effectuées sur des corps qui avaient été isolés à l'état solide.

En m'inspirant de la méthode de Knoevenagel (5) et choisissant pour chaque sel des proportions d'acide, de nitrite d'amyle et de solvant convenables, j'ai opéré de la façon suivante :

Les bases dissoutes dans l'alcool absolu, puis acidifiées par l'acide sulfurique concentré en excès ont été traitées à des températures variant de -5° à $+20^{\circ}$, selon le produit, par un léger excès de nitrite d'isoamyle fraîchement distillé. On laisse la réaction s'achever pendant une demi-heure et l'on précipite le sel de diazo-

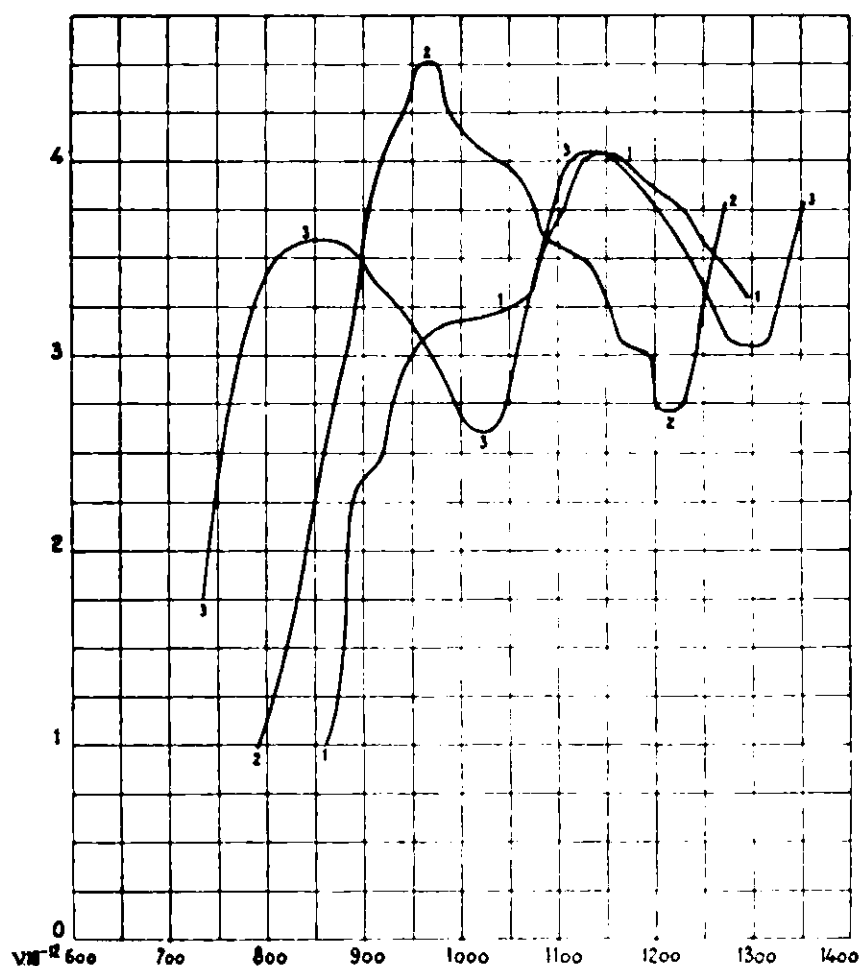


Fig. 1.

Ordonnées : log. a.

(5) KNOEVENAGEL, *Ber.*, 1895, 28, 2048.

ninm en ajoutant de l'éther anhydre et en refroidissant la solution dans la glace ou dans un mélange réfrigérant. (Les sulfates des acides aminobenzoliques n'étant pas solubles dans l'alcool la diazotation se poursuit en phase hétérogène, il est donc préférable, dans ce cas, de prolonger la durée de la réaction.) Dans le cas de l'aniline, pour avoir un corps pur, il faut opérer dans l'acide acétique anhydre. Les sels de diazonium solides ont été essorés et recristallisés ensuite dans des solvants appropriés.

La recristallisation de ces corps présente des grandes difficultés, car au cours de la cristallisation, il se forme des petites quantités de phénols qui copulent avec les sels de diazonium, en donnant des colorants. Dans beaucoup de cas, les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant une précipitation fractionnée; une première addition limitée d'éther dans la solution (alcoolique, acétique, etc.), fournit une tête de précipitation contenant des impuretés, la fraction suivante, la plus propre, est recristallisée ultérieurement, les queues de fractionnement contiennent le colorant formé.

Les produits propres et secs pesés et dissous dans un volume déterminé d'eau donnent les solutions employées pour les mesures spectrales.

Pour éviter la trop grande décomposition de certains sels insta-

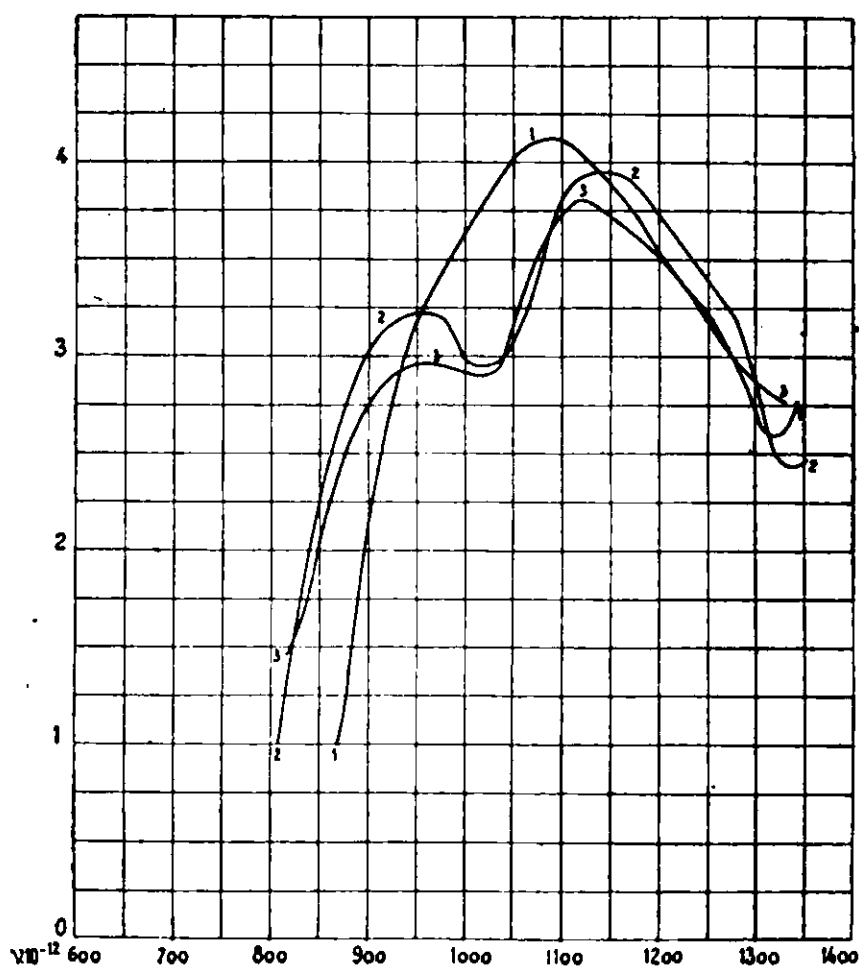


Fig. 2

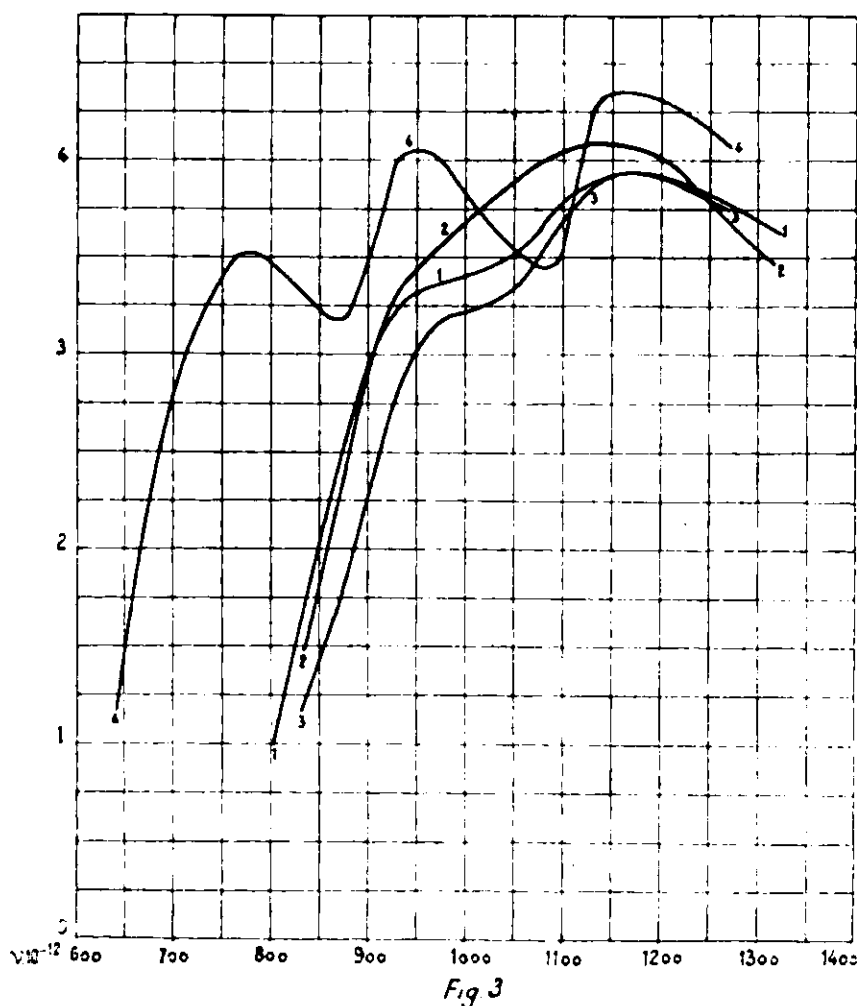
Ordonnées : log. ..

bles sous l'action de la lumière ultraviolette, les solutions n'ont jamais été éclairées plus de 20 sec. D'autre part, les solutions concentrées étant plus instables, je me suis adressée de préférence à des solutions très diluées N/100, N/1000.

Dans la fig. I se trouvent tracées les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de benzènediazonium (1), de *p*-méthoxybenzènediazonium (2) et de *o*-méthoxybenzènediazonium (3).

La fig. II contient les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de *p*-toluènediazonium (1), de *o*-toluènediazonium (2) et de *m*-toluènediazonium (3).

Enfin dans la fig. III sont tracées les courbes d'absorption des solutions aqueuses des sulfates de *o*-carboxy-benzènediazonium (1), de *p*-carboxy-benzènediazonium (2), de *m*-carboxy-benzènediazonium (3) et de β -naphtalènediazonium (4).



Si l'on étudie les courbes de ces substances, on s'aperçoit que :

1° D'une manière générale la branche ascendante de la première bande des dérivés ortho-substitués est plus proche du visible que celle du dérivé para correspondant, par contre, le coefficient d'absorption pour le maximum est plus élevé dans le cas des dérivés para-substitués.

2° L'allure générale de la courbe des dérivés méta- se rapproche de celle des dérivés ortho-, l'absorption pour les maxima différant peu pour ces deux isomères.

3° Les courbes des dérivés ortho- et méta- se composent de deux branches distinctes ayant deux maxima ou, au moins, un point d'inflexion, comme pour le cas des acides aminobenzoliques.

Par contre les courbes des dérivés para- n'ont qu'une branche et un seul maximum dans la région spectrale étudiée.

4° Le sulfate de β -naphtalènediazonium présente trois bandes avec trois maxima; la première bande est nettement décalée vers le visible par rapport à celles des dérivés de la série benzénique, ce qui était d'ailleurs à prévoir à cause de la présence du noyau naphtalénique dans la molécule.

D'après ce qui précède et comme il était à penser d'après ce que l'on connaît des relations entre les structures et l'absorption des corps dans l'ultraviolet et le visible (6), la conception de Ikuzo Fukushima et Masao Horio qui pensent que les substitutions en position ortho-, méta- et para- ne changent pas les spectres d'absorption des sels de diazonium est tout à fait injustifiée. De plus, il est impossible d'admettre avec Hantzsch qu'il y a une bande caractéristique de la fonction diazonium.

Aucune loi d'ensemble ne se dégage de ces mesures, les courbes des différents produits ayant beaucoup d'individualité.

N° 152. — La phototropie des semicarbazones et des phénylhydrazones des cétones éthyléniques (IV) [*];

par C. V. GHEORGHIU et V. MATEI.

(3.4.1939.)

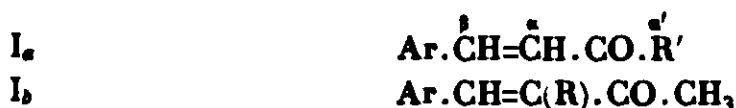
Les cétones éthyléniques du type $\text{Ar}.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{R}$, avec le radical $\text{R}=\beta$ -naphtyle ne donnent pas des semicarbazones ou des phénylhydrazones phototropes.

Les cétones éthyléniques, qui donnent des semicarbazones phototropes, donnent aussi des phénylhydrazones sensibles à la lumière, tandis que les cétones du type $\text{Ar}.\text{CH}=\text{C}(\text{R})\text{CO}.\text{CH}_3$, ne donnent pas en général des semicarbazones phototropes et avec la phénylhydrazine elles forment aussi des hydrazones non-phototropes, qui ont tendance à l'isomérisation en dérivés de la pyrazoline.

Antérieurement l'un de nous (1) a montré que les semicarbazones des cétones éthyléniques du type I_a ($\text{Ar}=\text{aryle}$, $\text{R}=\text{alcoyle}$ ou

(6) V. GRIGNARD, *Traité de chimie organique*, t. 2, p. 59. Article de Mme Ramari-Lucas « Structure des molécules et spectres d'absorption ».

(*) III^e mémoire, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, 1, 97.



aryle) sont en général phototropes autant que la conjugaison des doubles liaisons n'est pas perturbée par la présence du radical R, ou par les substituants du noyau benzénique.

Les cétones éthyléniques du type I_b ne donnent pas en général des semicarbazones phototropes.

En continuant ce travail, nous nous sommes proposé de voir, d'une part, l'influence du radical naphthyle trouvé en α' et d'autre part, si les phénylhydrazones des cétones éthyléniques se comportent vis-à-vis de la lumière d'une manière analogue aux semicarbazones correspondantes.

Pour avoir des cétones du type I_a à noyau naphthalénique en α' nous avons condensé la β -naphthylméthylcétone avec l'aldéhyde benzolique, l'aldéhyde anisique et le pipéronal.

Les cétones éthyléniques obtenues, à savoir :

Benzylidène	—	β naphthyl-méthyl-cétone	(F. 102°).
anisylidène	—	—	(F. 96-97°),
et pipéronylidène	—	—	(F. 142-144°),

donnent des semicarbazones, qui, par opposition avec celles des cétones éthyléniques au radical alcoyle, ne sont pas phototropes.

L'introduction en α du noyau β -naphthalénique, plus volumineux que le noyau benzénique, produit une perturbation sur la conjugaison des doubles liaisons, qui se manifeste par l'absence de sensibilité à la lumière des semicarbazones.

Déjà H. Stobbe et K. Bremer (2) ont montré que les chalcones substituées dans les noyaux benzéniques trouvés en position α' (I_a) donnent des semicarbazones peu sensibles à la lumière (semicarbazones α).

Nous avons essayé de préparer aussi des semicarbazones avec les cétones éthyléniques, contenant le noyau α -naphthalénique, mais nos essais ont échoués. D'ailleurs, A. Albrecht (3) a montré depuis longtemps que la benzylidène- α -naphthylméthylcétone ne réagit pas avec la semicarbazide.

En ce qui concerne la phototropie des phénylhydrazones des cétones $\alpha.\beta$ non saturées, on ne trouve rien dans la littérature, quoique la phototropie des hydrazones des aldéhydes aromatiques ait été largement étudiée depuis longtemps par des nombreux chercheurs [Chattaway (4), Padoa et Graziani (5), Padoa (6), Senier et Shephard (7), Lyman Chalkley (8), etc.].

Dans le cas des cétones $\alpha.\beta$ non saturées on a étudié surtout l'isomérisation des phénylhydrazones en dérivés de la pyrazoline et on n'a pas considéré la phototropie, quoique ce phénomène était connu pour les hydrazones de l'aldéhyde cinnamique (I_a , R=H).

La première phénylhydrazone phototrope, obtenue par nous, fut celle de la pipéronylidène-méthylisobutylcétone, cétone qui donne d'ailleurs aussi une semicarbazone et une δ -phénylsemicarbazone phototrope.

En refaisant une série des phénylhydrazones déjà connues, nous avons trouvé qu'il existe une étroite relation entre la phototropie et l'isomérisation pyrazolinique.

K. Auwers et H. Voss (9), dans une étude sur l'influence de la constitution sur la transformation des phénylhydrazones des cétones $\alpha.\beta$ non saturées en pyrazolines, ont montré que pour les combinaisons du type II, on peut isoler les hydrazones uniquement quand le radical R est aromatique, cas de nos cétones éthyléniques.



On sait d'ailleurs que les hydrazones des cétones grasses $\alpha.\beta$ non saturées se transforment lors de leur formation en dérivés pyrazoliniques.

D'autre part, la stabilité des hydrazones est influencée par la nature du radical R'; ainsi la benzylidène-acétone (II, R' = CH₃) et l'aldéhyde cinnamique (R' = H) donnent des phénylhydrazones capables d'existence, qui seulement aux températures élevées se transforment en pyrazolines, tandis que chez la benzylidène-acétophénone (II, (R' = C₆H₅)) on ne peut isoler que la pyrazoline correspondante (Knorr et Laubmann (10)).

Il semble, d'après les recherches d'Auwers et Voss (9), que les cétones $\alpha.\beta$ non saturées avec les radicaux aliphatiques normaux en α' (I_a), la benzylidène-méthyléthylcétone, -méthyl-*n*-propylcétone, -méthyl-*n*-butylcétone, -méthyl-nonylcétone donnent des phénylhydrazones stables, tandis que les cétones avec le radical isopropyle et tertiaire butyle ne donnent que des dérivés pyrazoliniques.

L'un de nous (1) a déjà montré que plusieurs cétones $\alpha.\beta$ non saturées, qui contiennent le radical isopropyle en α' (I_a) ne donnent pas des semicarbazones phototropes, donc le même radical qui produit l'absence de phototropie, favorise l'isomérisation pyrazolinique des hydrazones.

D'autre part, quand le radical R' est du type -CH₂-C..., d'après Auwers et Voss, la tendance à l'isomérisation pyrazolinique des hydrazones est très petite. Dans le cas des semicarbazones des cétones éthyléniques $\alpha.\beta$ non-saturées, nous avons trouvé que le radical isobutyle ne produit aucune perturbation sur les phénomènes phototropiques.

Nous avons montré que les cétones $\alpha.\beta$ non-saturées, contenant le radical β -naphthyle en α' , ne donnent pas des semicarbazones phototropes, bien qu'elles soient du type I_a. Si les phénylhydrazones se comportaient vis-à-vis de la lumière d'une manière analogue aux semicarbazones, celles des cétones à noyau naphthalénique ne devraient pas manifester les phénomènes phototropiques. En effet la benzylidène- et l'anisylidène- β -naphthylméthylcétone donnent avec la phénylhydrazine des combinaisons qui ne sont pas phototropes et qui en solution sulfurique donnent avec le chlorure ferrique la réaction du Knorr (11), caractéristique pour les pyrazolines.

Comme le chalcone, qui contient le radical phényle en α' (I_a) (H, R et R' = C₆H₅), ne donne avec la phénylhydrazine que la triphé-

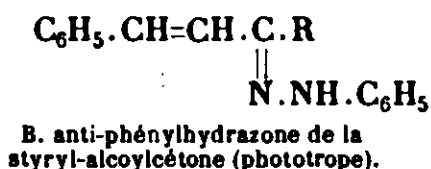
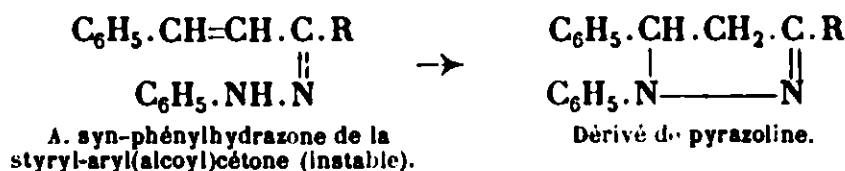
nyi-1.3.5-pyrazoline, il est très probable que nos cétones éthyléniques à noyau naphtylénique forment aussi des pyrazolines.

Nous avons préparé une série des phénylhydrazones déjà connues, pour voir leur comportement phototropique.

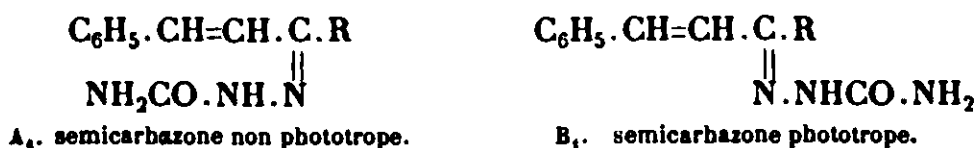
L' α -benzylidène-méthyléthylcétone et -méthylpropylcétone (type I_a) donnent des semicarbazones phototropes, [C. V. Gheorghiu (1)], tandis que les cétones isomères γ -benzylidène-méthyléthylcétone et -propyl-méthylcétone (I_b) ne donnent pas des semicarbazones phototropes.

Les deux premières cétones éthyléniques (α) forment aussi des phénylhydrazones phototropes et qui ne donnent pas la réaction de Knorr caractéristique pour les pyrazolines, tandis que deux dernières cétones (γ) donnent des phénylhydrazones non phototropes, qui s'isomérisent en dérivés pyrazoliniques (réaction de Knorr positive).

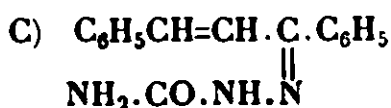
Si nous considérons les formules de configuration des phénylhydrazones, évidemment, celles qui se transforment aisément en pyrazolines doivent avoir le reste hydrazinique dirigé du même côté que la chaîne éthylénique (formule A) et les phénylhydrazones phototropes la configuration B.



Par analogie, nous pourrions attribuer aux semicarbazones non phototropes la formules A, et aux semicarbazones phototropes la formule B₁.



I. Heilbron et F. J. Wilson (12), qui ont considéré la phototropie comme une isomérisation stéréochimique, basée sur les considérations de Forster et Zimmerli (13) sur l'isomérisation stérique de camphoquinones, ont attribué à la semicarbazone de la chalcone, qui est stable à la lumière (forme α), la configuration C, ce qui est en accord avec nos considérations :



drate et 0,45 g. acétate de potassium). Après 20 heures il y a séparation d'un produit cristallin incolore, F. 180-181°, qui après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 190-191°. Il se colore aussitôt en jaune. (Phototropie.)

Après 4 jours on isole du filtrat de la première séparation un produit légèrement coloré en jaune, F. 167-170°. Par cristallisations répétées dans l'alcool, on obtient un produit incolore, moins soluble dans l'alcool que le premier, F. 190-191°, qui se colore aussi en jaune.

Quoique les deux produits aient le même point de fusion, ils représentent deux isomères, aussi comme dans le cas des semicarbazones des pipéronylidène-méthyléthylcétone et -méthylpropylcétone; le produit plus soluble dans l'alcool étant l'isomère γ -(phototrope), et celui moins soluble, l'isomère α . En général l'isomère α est plus stable à la lumière, mais contenant des traces de l'isomère phototrope, il se colore aussi en jaune. Au microscope on ne constate aucune différence entre les deux isomères.

Analyse	$C_{12}H_{14}O_3N_2$	Isomère α	Isomère β (moins soluble dans l'alcool)
Calc.	$\left\{ \begin{array}{l} C \ 62,25 \\ H \ 6,62 \end{array} \right.$	Tr. $\left\{ \begin{array}{l} 62,09; 62,33 \\ 6,63; 6,72 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 62,20; 62,24 \\ 6,63; 6,62 \end{array} \right.$

3. δ -Phénylsemicarbazone de l' α -pipéronylidène-méthylisobutylcétone :

$C_{21}H_{23}O_3N_3$, soit



On dissout 1 g. de pypéronylidène-méthylisobutylcétone dans 28 cm³ d'alcool (96 0/0) et on y ajoute une solution de δ -phénylsemicarbazide (0,88 g. chlorhydrate de δ -phénylsemicarbazide préparé d'après W. Borsche (14), dissous dans l'eau chaude et 0,88 g. acétate de potassium dissous dans l'alcool).

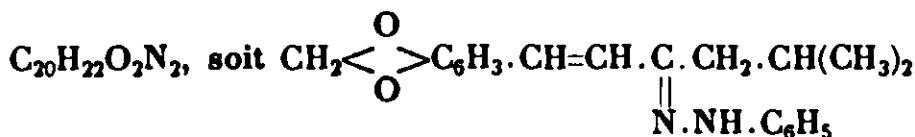
Après 20 heures il y a séparation d'un produit cristallin incolore, qui à la lumière solaire devient aussitôt jaune.

Après recristallisation, le produit incolore obtenu fond à 185°.

Il se colore immédiatement en jaune intense.

Analyse	$C_{21}H_{23}O_3N_3$	Calc.	C 69,05	H 6,34
		Tr.	68,99; 69,38	6,30; 6,32

4. Phénylhydrazone de l' α -pipéronylidène-méthylisobutylcétone :



Après de nombreux essais manqués, nous avons trouvé, qu'on peut isoler cette phénylhydrazone à l'état solide, en chauffant un

mélange équimoléculaire de cétone (2,8 g.) et de phénylhydrazine (1,23 g.) sans dissolvant vers 160°. (Pour la réaction sans dissolvant, voir : P. Cohn (15), G. Ciamician et P. Silber (16)).

On laisse refroidir et on abandonne le mélange réagissant vis-à-vis la température ordinaire. Après 5 jours on y ajoute de l'alcool et par frottement avec une baguette de verre le produit se solidifie.

Après recristallisation dans l'alcool, on obtient des aiguilles soyeuses incolores F. 110-111°, qui se colorent aussitôt en jaune intense.

Le produit se décompose en contact de l'air, mais on peut le garder longtemps en tube scellé.

Cette phénylhydrazone ne donne pas la réaction de Knorr (11).

Analyse	$C_{20}H_{20}O_2N_2$	Calc.	C. 74,49	H 6,88
		Tr.	74,29; 74,30	6,89; 6,90

5. *Benzylidène-β-naphtylméthylcétone* : $C_{19}H_{14}O$,

soit $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{C}_{10}\text{H}_7$

On dissout 5 g. de β -naphthylméthylcétone et 3,1 g. d'aldéhyde benzolique dans 50 cm³ d'alcool et on y ajoute 5 cm³ de soude 10 0/0.

Le mélange réagissant se colore en vert pâle et en agitant après 15 minutes tout se prend en masse cristalline blanche.

Après essorage, lavage à l'eau, et cristallisation dans l'alcool, on obtient la cétone éthylénique en aiguilles blanches F. 104°.

Analyse	$C_{10}H_{14}O$	Calc.	C 88.36	H 5.46
		Tr.	88.39; 88.25	5.49; 5.47

6. *Semicarbazone de la benzylidène-β-naphtylméthylcétone :*
$$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{ON}_3, \text{ soit } \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$$
$$\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{N}$$

On obtient cette semicarbazone en chauffant au bain-marie pendant 3 heures un mélange équi-moléculaire de cétone (1,29 g.) et de semicarbazide libre (0,56 g. chlorhydrate et 0,49 g. acétate de potassium) dans l'alcool.

Après refroidissement, il y a séparation des cristaux incolores F. 185°, qui ne sont pas phototropes.

Analyse	$C_{20}H_{17}ON_2$	Calc.	C 76,17	H 5,44
		Tr.	76,00; 76,13	5,51; 5,62

7. *β-Naphtyl-3-diphényl-1.5-pyrazoline* : $C_{25}H_{20}O_2$,

soit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N}$$

On obtient ce produit en chauffant vers 145° un mélange équimoléculaire de cétone et de phénylhydrazine sur un bain d'acide sulfurique.

Le produit de la réaction, après recristallisation dans l'alcool, se présente en aiguilles blanches avec une faible nuance jaune. F. 180-181°.

Le produit ne subit aucun changement à la lumière; dissous dans l'acide sulfurique et additionné de quelques gouttes de chlorure ferrique, il donne une coloration bleue, caractéristique des dérivés de pyrazoline, Knorr (11).

Analyse $C_{23}H_{20}N_2$	Calc. C 86,17	H 5,70
	Tr. 86,18; 85,94	5,77; 5,67

8. *Anisylidène-β-naphtylméthylcétone* : $C_{20}H_{16}O_2$

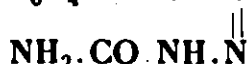


On dissout 3,4 g. d'aldéhyde anisique et 4,2 g. de β-naphtylméthylcétone dans 30 cm³ d'alcool et on y ajoute 4,6 cm³ de soude à 10 0/0.

La solution incolore au commencement prend une nuance vert pâle et puis jaune et après une heure environ elle sépare des gouttes huileuses, qui par agitation se solidifient. On essore et on recristallise le produit formé dans l'alcool. Cristaux faiblement jaunes fusibles à 96°. Dans le filtrat il y a de nouveau séparation de la cétone éthylénique.

Analyse $C_{20}H_{16}O_2$	Calc. C 83,30	H 5,50
	Tr. 82,51; 82,65	5,51; 5,42

9. *Semicarbazone de l'anisylidène-β-naphtylméthylcétone* :



Préparée, comme d'habitude, elle se présente en aiguilles blanches F. 188°. Elle n'est pas phototrope.

Analyse $C_{21}H_{19}O_2N_3$	Calc. C 73,02	H 5,54
	Tr. 72,76; 72,79	5,41; 5,36

10. *Phényl-1-β-naphtyl-3-méthoxyphényl-5-pyrazoline* : $C_{26}H_{24}ON_2$,



On obtient ce produit en chauffant un mélange équimoléculaire de cétone éthylénique et de phénylhydrazine vers 160°. Le produit de la réaction huileux, par addition d'alcool et frottement se solidifie.

Après recristallisation dans l'alcool, ce produit fond à 141-142°.

Il n'est pas phototrope, il donne la réaction de Knorr (coloration bleue intense par addition de Cl_3Fe à la solution sulfurique).

Analyse $C_{26}H_{24}ON_2$	Calc. C 82,11	H 6,30
	Tr. 82,32; 82,57	6,32; 6,30

Elle se présente en cristaux incolores F. 105°, qui ne sont pas phototropes.

Au bout de 6 heures l'hydrazone se décompose. On peut la garder longtemps en tube scellé.

En solution sulfurique elle donne avec Cl_3Fe une coloration violette et après recristallisation dans l'acide acétique, elle donne une coloration bleu violet (réaction du Knorr).

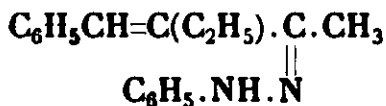
15. *Phénylhydrazone de l' α -benzylidène-méthylpropylcétone.*



Cette phénylbydrazone, d'après C. Harries et P. Bromberger (18), se présente en aiguilles jaunes F. 99-100° et elle se décompose bientôt après la séparation.

Pour la préparer, on dissout 1,7 g. de benzylidène-méthyléthylcétone dans 18 cm³ d'alcool (16 0/0) et on y ajoute 1,08 g. de phénylhydrazine et 1 cm³ d'acide acétique concentré. Après une heure environ il y a séparation des cristaux aciculaires incolores fusibles à 99-100°, qui sous l'action de la lumière se colorent en jaune (phototropie). Par recristallisation dans l'alcool on l'obtient de nouveau à l'état incolore avec le même point de fusion. Elle ne donne pas la réaction de Knorr.

16. *Phénylhydrazone de la γ -benzylidène-méthylpropylcétone :*



D'après C. Harries et P. Bromberger (18) cette phénylhydrazone se présente en aiguilles incolores, F. 86°. Elle n'est pas stable et en 2-3 heures elle se décompose. Nous l'avons préparée pour voir ses propriétés phototropiques. Nous avons constaté qu'elle n'est pas phototrope. En tube scellé on peut la garder longtemps, sans qu'elle subisse aucun changement.

En solution sulfurique elle donne avec le chlorure ferrique une coloration violette intense, ce qui indique sa tendance d'isomérisation en dérivé pyrazolinique correspondant.

Le travail est poursuivi.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) C. V. GHEORGHIU, *Bail. Soc. Chim.* (4), 1939, 53, 1442.
- (2) H. STORBE et K. BREMER, *J. prakt. Chem.*, (N. F.), 1929, 123, 246.
- (3) A. ALBRECHT, *Monatsh.*, 1914, 35, 1500.
- (4) CHATTAWAY, *J. Chem. Soc.*, 1906, 39, 462.
- (5) PADOA et GRAZIANI, *Atti R. Accad. Lincei*, 1909, 13, 11, 559; 1910, 19, 1, 499.
- (6) PADOA, *Atti R. Accad. Lincei*. 1913, 22, 1500.

- (7) SENTIER et SHEPARD, *J. Chem. Soc.*, 1909, 95, 1943.
 (8) LYMAN CHALKLEY, *Chem. Rev.*, 1929, 5, 217.
 (9) K. AUWERS et H. VOSS, *Ber.*, 1910, 42, 4412.
 (10) L. KNORR et LAUEMANN, *Ber.*, 1888, 21, 1210.
 (11) L. KNORR, *Ber.*, 1893, 26, 100.
 (12) J. HEILBRON et F. I. WILSON *J. Chem. Soc.*, 1912, 101, 1482.
 (13) FORETER et ZIMMARLI, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 2156.
 (14) W. BORSCH, *Ber.*, 1905, 88, 83.
 (15) P. COHN, *Monatsh.*, 1896, 17, 108.
 (16) G. CIAMICIAN et P. SILBER, *Ber.*, 1891, 24, 2985.
 (17) C. HARRIES et MÜLLER, *Ber.*, 1902, 35, 966.
 (18) C. HARRIES et P. BROMBERGER, *Ber.*, 1902, 35, 3088.

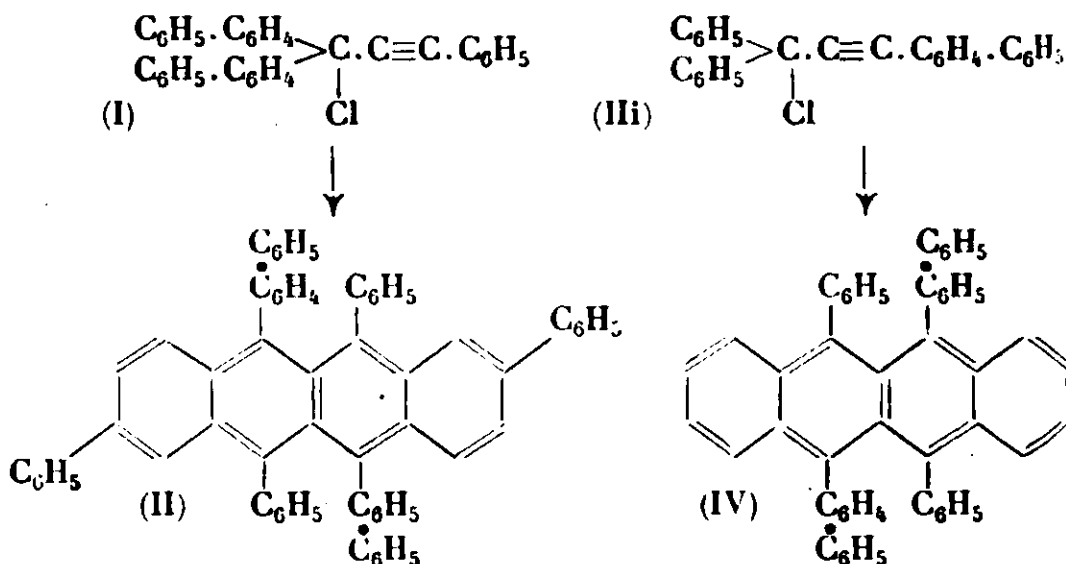
[Laboratoire de Chimie Organique
de l'Université de Jassy (Roumanie)].

N° 153. — Recherches sur les oxydes organiques dissociables : le diphenyl-9.11 bis(diphenyl)-10.12 naphtacène et son photooxyde ; par MM. Denis DUVEEN et Antoine WILLEMART.

(3.4.1939.)

L'obtention d'un dérivé naphtacénique par la « méthode Dufrasse » c'est-à-dire par décomposition thermique d'un éther chlorhydrique du type $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C - C \equiv C - R_3$ dépend de la nature des

3 substituants R_1 , R_2 et R_3 . — Il a été récemment démontré (1) que la présence de groupes biphenyle à la fois en R_1 et R_2 n'entravait pas la synthèse du squelette naphtacénique, puisque par pyrolyse de l'éther chlorhydrique du bis(diphenyl)-phényléthynyl-carbinol (I) on a obtenu le tétraphényl-2.6.10.12 bis(diphenyl)9.11 naphtacène (II).



Il semblait vraisemblable que le groupe biphenyle en R_3 n'apporterait aucune perturbation à l'application de la méthode : c'est

Ce que nous avons vérifié en obtenant le diphenyl-9.11-bis-(diphényl)-10.12-naphtacène (IV) à partir de l'éther chlorhydrique du diphenyl-diphényléthynyl-carbinol (III).

Ce nouvel hydrocarbure naphtacénique $C_{54}H_{36}$ possède tous les caractères habituels des hydrocarbures naphtacéniques antérieurement étudiés; coloration rouge orangée, point de fusion élevé (317°), très faible solubilité dans les solvants usuels, fluorescence des solutions, thermochromie à l'état solide; spectre d'absorption composé de 3 bandes situées approximativement à : 5800 Å, 4950 Å et 4650 Å.

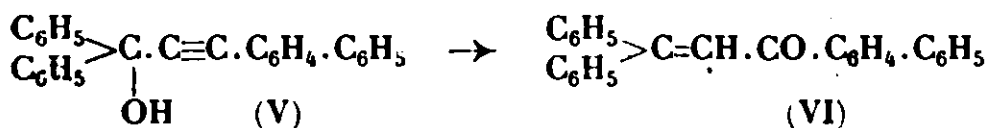
Enfin cet hydrocarbure se photooxyde dans les conditions habituelles pour donner un peroxyde organique incolore $C_{54}H_{36}O_2$, lequel, par chauffage, régénère l'hydrocarbure naphtacénique en libérant de l'oxygène (oxygène dégagé de l'ordre de 70 0/0. Calculé sur $C_{54}H_{36}O_2$),

Le rendement en oxygène ne semble donc pas influencé par la présence de groupes biphénylés en position *dia* (5) (9.11 ou 10.12) comme nous l'avons déjà constaté précédemment (voir référence 1).

* * *

Cette étude a nécessité la préparation du diphenyl-acétylène, hydrocarbure acétylénique qui, à notre connaissance, n'avait pas encore été préparé : on en trouvera le mode d'obtention dans la partie expérimentale ainsi que la description de ses dérivés caractéristiques tels que les sels de cuivre, d'argent, de mercure et le di-biphényl-diacétylène.

On indique aussi la transformation par isomérisation du diphenyl-diphényléthynyl-carbinol (V) en la cétone éthylénique correspondante : le diphenyl-paraphényl-benzoyl-éthylène (VI).



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Para-phényl-acétophénone : $C_6H_5.C_6H_4.CO.CH_3$.

Cette cétone nécessaire à la préparation du biphényl-acétylène a été préparé suivant la technique indiquée par Drake et Broitsky (2).

Dans un ballon de 2 litres muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome on introduit 100 g. de diphenyl, 600 cm³ de sulfure de carbone et 200 cm³ de chlorure d'aluminium anhydre. — On chauffe légèrement jusqu'à commencement de reflux, puis on ajoute goutte à goutte 71 g. d'anhydride acétique de manière à maintenir une égale ébullition. Cette addition dure de 60 à 90 minutes. Pour compléter la réaction on chauffe une heure au reflux. Après refroidissement on hydrolyse avec une

grande quantité de glace : la cétone se précipite sous forme d'une poudre jaune que l'on essore, lave et sèche. Cette poudre est alors distillée sous vide (Eb. : 195-205° sous 1 à 2 mm.) et le distillat est cristallisé dans l'alcool éthylique bouillant. On obtient 70 g. de produit incolore fondant à 118-120° (bloc Maquenne).

Biphénylacétylène : $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C \equiv CH$. [$C_{14}H_{10}$].

On fait réagir le pentachlorure de phosphore sur la para-phényl-acétophénone et on élimine deux molécules d'acides chlorhydrique du dérivé dihalogéné cétonique par l'action de la potasse alcoolique.

Dans un ballon pyrex de 400 cm³ on mélange intimement 28 g. de para-phényl-acétophénone et 30 g. de pentachlorure de phosphore (obtenu par chloruration directe du trichlorure de phosphore). On chauffe alors légèrement jusqu'à ce que toute la masse soit fondue : il y a une réaction qui se prolonge d'elle-même quelques minutes. Quand la réaction est terminée on élimine l'oxychlorure de phosphore formé par chauffage sous vide. Au résidu (solide à la température ordinaire) on ajoute 150 cm³ d'une solution de potasse alcoolique à 25 0/0, puis l'on chauffe à 130° pendant 4 à 5 heures. On reprend par l'eau, acidifie légèrement et extrait à l'éther. La solution étherée, lavée, séchée, est concentrée et le résidu est distillé sous vide : entre 80° et 130° sous 2 mm. on recueille un produit incolore, soit 14 g. se solidifiant instantanément dans la tubulure latérale du ballon à distiller. On le purifie par cristallisation dans l'alcool éthylique.

Le bi-phényl-acétylène ainsi obtenu se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 85-86° (bloc Maquenne). Il est très soluble dans tous les solvants habituels : éther, benzène, ligroïne, chloroforme, etc.

$C_{14}H_{10}$	Calculé	H 5,5	C 94,5	Trouvé	H 6,37	C 93,05
----------------	---------	-------	--------	--------	--------	---------

Cet acétylène donne les réactions caractéristiques des acétyléniques vrais :

— sel de cuivre jaune orangé avec le chlorure cuivreux ammoniacal;

— sel d'argent blanc avec une solution aqueuse ou alcoolique de nitrate d'argent;

— sel de mercure avec l'iodo-mercure de potassium (réactif de Nef). Ce sel de mercure se présente sous forme de feuillets extrêmement brillants solubles dans le benzène et ayant un point de fusion particulièrement net à 241-242°. Au sujet de sels de mercure des carbures acétyléniques, voir J. Johnson et Mc. Even (3).

Di-biphényl-diacétylène : [$C_{28}H_{18}$]

$C_6H_5-C_6H_4-C \equiv C-C \equiv C-C_6H_4-C_6H_5$

Cet hydrocarbure a été obtenu par oxydation du sel de cuivre du biphényl-acétylène suivant la méthode de Baeyer (4).

On prépare le sel de cuivre du biphényl-acétylène en traitant une solution alcoolique de l'acétylénique par un léger excès d'une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. On filtre, lave à l'eau, puis à l'alcool et l'éther. Ce sel de cuivre, qui se présente sous forme d'une poudre orangée, est mis en suspension dans l'eau, puis traité par deux molécules de ferricyanure de potassium. Par chauffage la solution devient verte, puis brunit. On filtre, lave le précipité et le sèche. Le résidu est épuisé par du xylène bouillant d'où, par refroidissement, se séparent des aiguilles incolores de di-biphényl-diacétylène fondant à 235-236° (bloc Maquenne).

$C_{26}H_{18}$ Calculé H 5,1 C 94,9 Trouvé H 5,17 C 94,17

Diphényl-diphényléthynyl-carbinol : formule V [$C_{27}H_{20}O$]

On prépare le bromure d'éthyl-magnésium à partir de 0,5 g. de magnésium et de 2,2 g. de bromure d'éthyle dans 15 cm³ d'oxyde de butyle anhydre. Sur ce magnésien, on fait tomber goutte à goutte 3,6 g. de biphényl-acétylène dissous dans 15 cm³ d'oxyde de butyle anhydre : le dégagement d'éthane ne se fait qu'à une température assez élevée vers 120-130°. Quand le dégagement est terminé (pour les quantités indiquées on recueille environ 450 cm³ d'éthane), on ajoute goutte à goutte 3,6 g. de benzophénone dans 10 cm³ d'oxyde de butyle anhydre. On chauffe ensuite entre 140-150° pendant 4 à 5 heures. Le magnésien est ensuite hydrolysé, puis la solution obtenue est épuisée à l'éther. La solution étherée, lavée, séchée, concentrée, donne un résidu sec (6 g.) solide que l'on lave à la ligroïne. Le résidu est alors dissous dans le minimum de sulfure de carbone, puis précipité par addition de ligroïne. Les cristaux ainsi obtenus, sont recristallisés dans l'alcool éthylique jusqu'à l'obtention de paillettes incolores de point de fusion de 133-134° (bloc Maquenne).

$C_{27}H_{20}O$ Calculé H 5,5 C 89,97 Trouvé H 5,72 C 88,95

Di-phényl-9.11 bis(diphényl)-10.12 naphtacène formule IV $C_{54}H_{36}$.

Sur 2 g. de diphényl-diphényléthynyl-carbinol en suspension dans 10 cm³ d'éther de pétrole, on fait tomber goutte à goutte 10 cm³ d'éther de pétrole contenant 0,28 g. de trichlorure de phosphore. On laisse en contact pendant 1 heure en agitant continuellement : la réaction se produit, ce qui se traduit par un changement de teinte, dissolution, puis reprécipitation. — On dissout le tout dans l'éther éthylique ordinaire, lave rapidement cette solution étherée avec une solution de carbonate acide de sodium, puis à l'eau ; enfin on la sèche sur sulfate de sodium. La solution étherée est concentrée sous vide, et le résidu est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé vers 150°. — Il y a une décomposition : la

masse rougit fortement pendant que l'acide chlorhydrique se dégage. Après refroidissement on reprend par un peu d'éther et l'on obtient 0,8 g. de cristaux rouge orangé (soit un rendement de 50 0/0). Ces cristaux ont d'abord été lavés avec de l'alcool éthylique bouillant, puis à l'éther jusqu'à obtention de cristaux homogènes. Puis on les a fait cristalliser en les dissolvant à chaud dans un grand volume d'éther et en concentrant la solution éthérée à petit volume : on obtient ainsi de petits cristaux microscopiques rouge orangé de point de fusion 317° (bloc Maquenne).

$C_{34}H_{34}$	Calculé	H 5,3	C 94,7	Trouvé	H 5,35	C 94,03
----------------	---------	-------	--------	--------	--------	---------

Photooxyde du diphényl-9.11 bis(diphényl)-10.12-naphtacène.

On dissout 0,5 g. d'hydrocarbure naphtacénique dans 500 cm³ de benzène et on expose la solution à la lumière solaire jusqu'à complète décoloration. On concentre sous vide en ne chauffant que très légèrement jusqu'à l'obtention d'un petit volume (30 à 40 cm³); puis par addition d'éther le photooxyde précipite sous forme de petits bâtonnets incolores, que l'on peut purifier de la même façon.

On a chauffé sous vide 0,19 g. de ce photooxyde : vers 220° la matière rougit et laisse dégager un gaz (soit 4,1 cm³ à 0° et 760 mm.) entièrement absorbable par une solution d'hydrosulfite de sodium, ce qui représente environ 70 0/0 de l'oxygène contenu calculé sur $C_{54}H_{36}O_2$.

Le résidu a été facilement identifié avec l'hydrocarbure naphtacénique primitif par l'épreuve du point de fusion du mélange.

Diphényl-paraphényl-benzoyl-éthylène : formule VI [$C_{37}H_{20}O$].

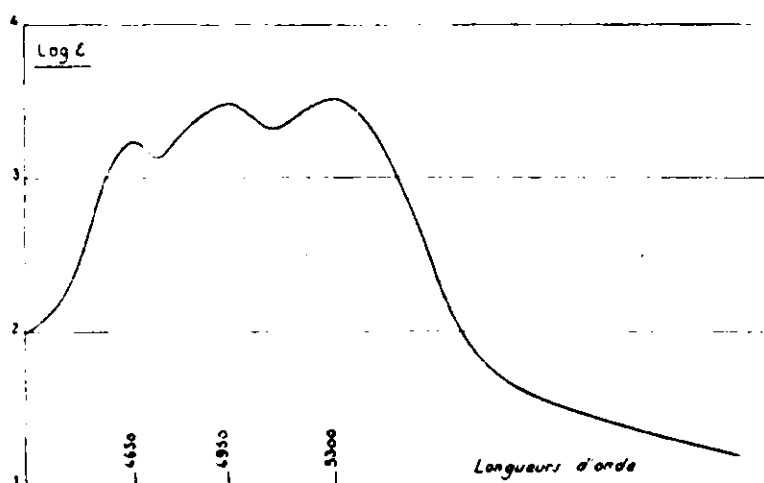
On chauffe au reflux une solution alcoolique sulfurique du diphényl-diphényléthynyl-carbinol (carbinol 0,5 g., alcool éthylique alcool éthylique 20 cm³, acide sulfurique 1 cm³). La solution jaunit. Après 2 heures, on laisse refroidir, filtre les cristaux obtenus que l'on purifie par cristallisation soit dans l'alcool éthylique, soit dans l'acide acétique. On obtient ainsi de longues aiguilles colorées en jaune fondant à $119-120^{\circ}$ (bloc Maquenne).

$C_{37}H_{20}O$	Calculé	H 5,5	C 89,97	Trouvé	H 5,7	C 90,00
-----------------	---------	-------	---------	--------	-------	---------

*Spectre d'absorption du diphényl-9.11
bis(diphényl)-10.12-naphtacène.*

Le spectre d'absorption a été déterminé avec le spectrophotomètre d'Yvon (voir référence 1).

La concentration en solution benzénique était de 1 g. par litre. L'épaisseur observée était de 0,1 cm.



BIBLIOGRAPHIE.

- (1) D. DUVEEN et A. WILLEMART, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, 6 702. —
 D. DUVEEN et A. WILLEMART, *C. R.*, 1938, 207, 1226.
 (2) DRAKE et BRONITSKY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 3718.
 (3) J. JOHNSON et Mc. EVEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1926, 48, 469.
 (4) BAEYER, *Ber.*, 1882, 15, 57.
 (5) Pour la dénomination *dia* en opposition à *antio*, voir Ch. DU-
 FRAISSE et J. HOUPILLART, *C. R.*, 1938, 206, 756.

(Laboratoire de Chimie organique du Collège de France.)

**N° 154. — L'action des composés organomagnésien mixtes
 sur les amides N-disubstituées de l'acide α -furancarbo-
 nique ; par N. MAXIM, I. ZUGRAVESCU et I. FULGA.**

(4.4.1939.)

Les amides N-disubstituées de la série hétérocyclique à noyau furanique, de formule générale $C_4H_3O.CO.N.(R).C_6H_5$, réagissent avec les composés organomagnésien mixtes, pour donner en général un produit cétonique, excepté dans le cas de l'éthylanilide α -furancarbo-
 nique $C_4H_3O.CO.N.(C_2H_5).C_6H_5$ et du bromure de phénylmagné-
 sium.

Dans ce dernier cas, on obtient à côté de la furylphénylcétone, un produit basique, la furyldiphénylméthyl-éthylaniline :

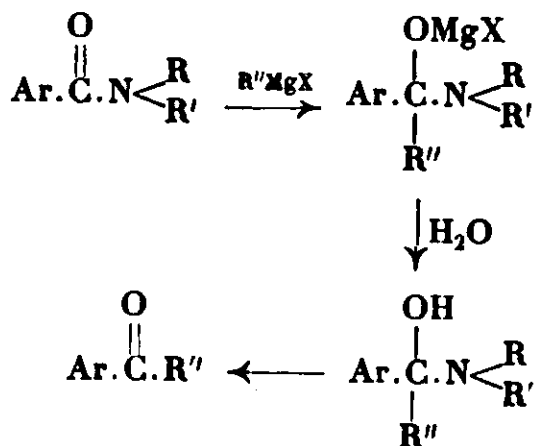


La diphenylamine α -furancarbo-
 nique peut être utilisée comme ma-
 tière première pour la préparation des cétones furaniques de formule
 $C_4H_3O.CO.R$, car elle nous a donné les meilleurs rendements en pro-
 duits cétoniques.

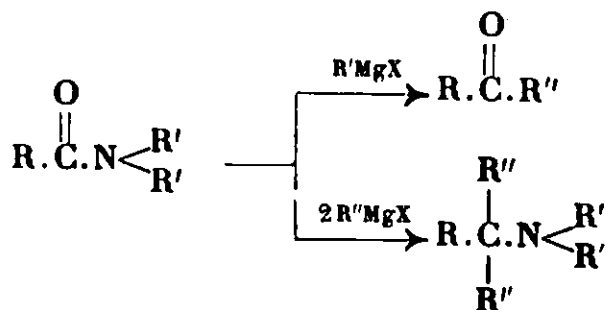
La réaction se fait donc absolument de la même façon que dans la
 série aromatique.

PARTIE THÉORIQUE.

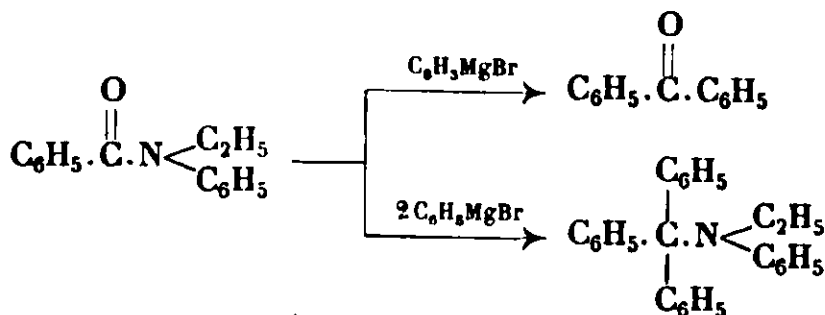
On sait que les amides N-disubstituées aromatiques réagissent avec les composés organomagnésiens mixtes (1), pour donner des cétones :



Les amides N-disubstituées de la série grasse conduisent à un mélange de cétone et de base tertiaire (2).



Busch et Fleischmann (3) ont signalé dans la série aromatique, un seul cas où l'on observe la formation d'une base tertiaire, à côté d'un produit cétonique. En faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur l'éthylanilide benzoïque, ils ont pu isoler une base tertiaire, la triphénylméthyl-éthylaniline :

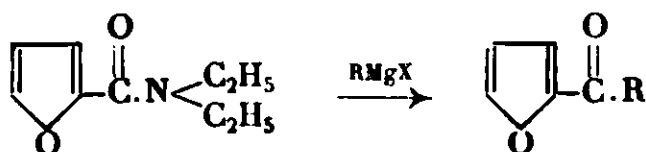


(1) N. MAXIM, *Annales de Chimie*, 1928 (10), 9, 56.

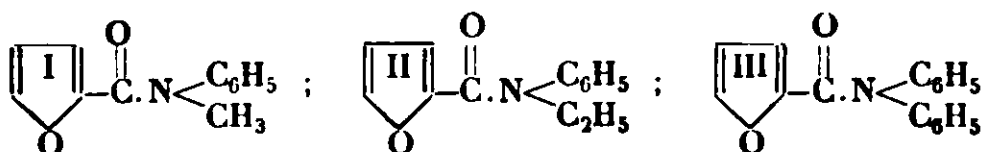
(2) E. BLAISE et M^{me} MONTAGNE, *C. R.*, 1925, 180, 1345. — M. BARRÉ, *C. R.*, 1927, 185, 1051.

(3) BUSCH et FLEISCHMANN, *B.*, 1910, 43, 2553.

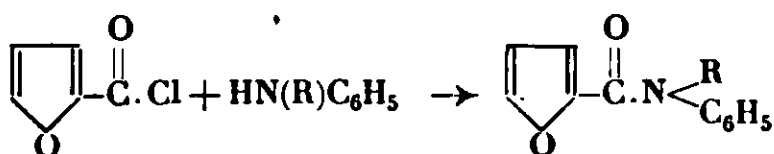
L'étude de l'action des composés organomagnésiens mixtes, sur les amides N-disubstituées de la série hétérocyclique, a été commencée par N. Maxim (4), en faisant réagir différents composés organomagnésiens sur la diéthylamide de l'acide α -furancarbonique. Il a obtenu exclusivement un produit cétonique :



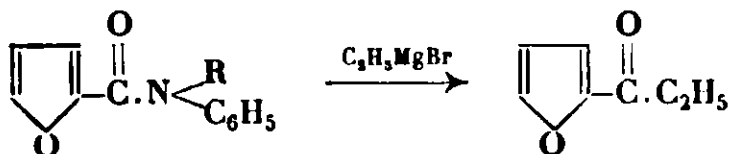
Nous nous sommes proposé d'étudier complètement cette dernière réaction, sur d'autres amides N-disubstituées, dérivant de l'acide α -furancarbonique. afin de voir si la réaction se fait ou non, de la même manière que dans la série aromatique. Nous avons d'abord préparé les amides suivantes : la méthylanilide α -furancarbonique (I), l'éthylanilide α -furancarbonique (II), et la diphenylamide α -furancarbonique (III).



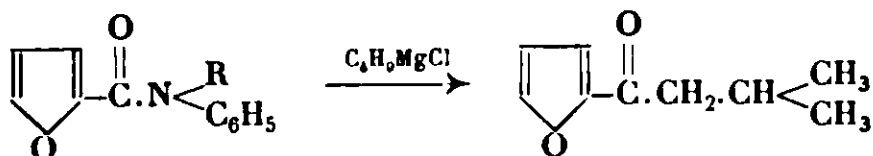
Ces amides ont été obtenues, en faisant réagir le chlorure de l'acide α -furancarbonique, sur les amines secondaires suivantes : la méthylaniline, l'éthylaniline et la diphenylamine :



Par action du bromure d'éthylmagnésium sur ces trois amides, nous avons obtenu exclusivement la cétone correspondante, l'éthylfurylcétone :

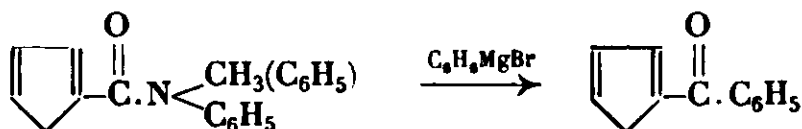


Le chlorure d'isobutylmagnésium nous a donné également un produit cétonique, l'isobutylfurylcétone :

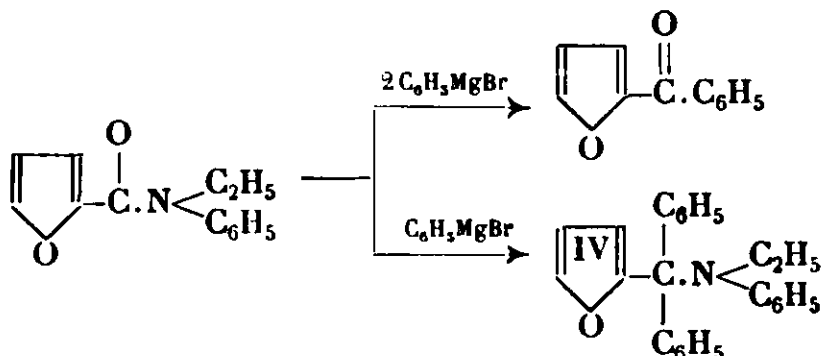


(4) N. MAXIM, *Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 1930, 12, 33.

Le bromure de phénylmagnésium réagit de la même façon, avec la méthylanilide et la diphénylamide α -furancarboniques, pour donner la cétone correspondante, la phénylfurylcétone :

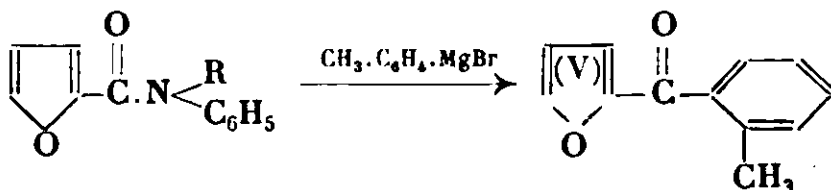


L'éthylanilide α -furancarbonique réagit avec le bromure de phénylmagnésium de la même manière que l'éthylanilide benzoïque (5), pour donner un mélange de produits cétonique et basique :



La base tertiaire, la furyldiphénylméthyl-éthylaniline (IV), a été purifiée et analysée. Elle a un caractère faiblement basique et se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique dilué, pouvant être reprécipitée par une solution aqueuse de potasse.

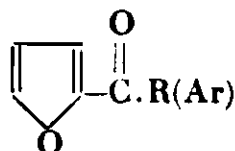
Enfin, le bromure d'ortho-tolylmagnésium réagit normalement, pour donner toujours un produit cétonique, la furyl-o-tolylcétone (V) :



On voit donc, que les amides N-disubstituées de la série hétérocyclique à noyau furanique réagissent avec les composés organomagnésiens mixtes, de la même façon que les amides N-disubstituées correspondantes de la série aromatique.

Il faut remarquer que la diphénylamide- α -furancarbonique donne le meilleur rendement en produit cétonique pouvant dépasser 50 0/0.

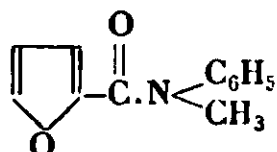
On peut donc utiliser la diphénylamide- α -furancarbonique, comme matière première, pour obtenir facilement les cétones furaniques de formule générale :



Ces cétones peuvent également être préparées, en utilisant la méthode d'Asahyna et Murayama (6) c'est-à-dire en faisant réagir les composés organomagnésiens mixtes sur l' α -furonitrile.

II° PARTIE EXPÉRIMENTALE.

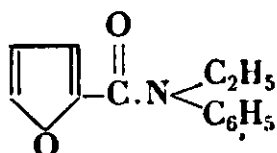
1. — N-Méthylanilide- α -furancarbone.



Dans un ballon à fond rond, on introduit 136 g. de méthylaniline et 250 g. de benzène anhydre. On y ajoute, goutte à goutte, 83 g. de chlorure α -furancarbone. On essore le chlorhydrate de méthylaniline, on lave la solution benzénique à l'eau, on la sèche et on chasse la benzène. On obtient, par refroidissement, une masse cristalline qu'on fait recristalliser par le benzène anhydre, ou par de l'alcool. F. 120°. Rendement 90 0/0.

Analyse Tr. N 7,00 Cal. pour $C_{11}H_{11}O_2N$ N 6,96

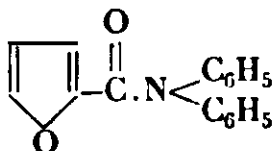
2. — N-Éthylanilide- α -furancarbone.



On la prépare, en faisant réagir le chlorure α -furancarbone sur l'éthylaniline, en utilisant la méthode précédente. On obtient de jolis cristaux d'éthylanilide- α -furancarbone. F. 127°. Rendement 90 0/0.

Analyse Tr. N 6,67 Cal. pour $C_{13}H_{13}O_2N$ N 6,51.

3. — N-Diphénylamide- α -furancarbone.



On a utilisé la même méthode. La diphénylamide- α -furancarbone est un corps solide, cristallisé. Rendement 80 0/0. F. 157°.

Analyse Tr. N 5,51 Cal. pour $C_{15}H_{13}O_2N$ N 5,32

(6) ASAHYNA et MURAYAMA, C. R., 1904, 2, 1196.

4. — *L'action du bromure d'éthylmagnésium sur la méthylanilide- α -furancarbone.*

Pour préparer le bromure d'éthylmagnésium on utilise la méthode habituelle. On a employé : 6 g. de magnésium, 29 g. de bromure d'éthyle et 160 g. d'éther anhydre.

On y ajoute, à la température ordinaire, 20 g. de méthylanilide- α -furancarbone, par petites portions, en agitant énergiquement le ballon. On laisse reposer le ballon pendant 12 heures à la température ordinaire. On décompose ensuite le complexe magnésien, par de l'acide chlorhydrique 25 0/0, en refroidissant énergiquement le ballon.

On sépare la couche étherée. On la lave à une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis à l'eau, on la sèche sur du chlorure de calcium, on chasse l'éther et on distille le résidu sous une faible pression.

Le produit brut qui passe de 100-140°/63 mm. est un mélange de cétone et de méthylaniline. Pour enlever la méthylaniline, on lave le produit brut avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 30 0/0. On ajoute ensuite de l'éther. La solution étherée a été lavée au bicarbonate, puis à l'eau, et ensuite a été séchée sur du chlorure de calcium. On chasse l'éther et on distille la cétone. L'éthylfurylcétone pure distille à 120°/63 mm. On obtient 4 g. de cétone.

Analyse de la cétone Tr. C 67,40 H 6,31 Calc. pour $C_8H_{10}O$, C 67,74 H 6,45.

On a obtenu facilement la semicarbazone de l'éthylfurylcétone, en utilisant la méthode habituelle (chlorhydrate de semicarbazide et carbonate de potassium). Point de fusion 172°.

Analyse de la semicarbazone Tr. N 22,88 Calc. pour $C_8H_{14}O_2N_2$, N 23,25

L'éthylfurylcétone a été déjà préparée par N. Maxim (7), Asahyna et Murayama (8) et Al. Mironescu et C. Ioanid (9). Le point de fusion de la semicarbazone n'est pas le même.

La solution aqueuse, obtenue après la décomposition du complexe magnésien et la séparation de la couche étherée, a été traitée à l'ammoniac en excès et ensuite a été épuisée plusieurs fois à l'éther. La solution étherée a été séchée sur du chlorure de calcium et ensuite a été soumise à une distillation fractionnée. Nous avons obtenu exclusivement de la méthylaniline, Eb. : 196°.

5. — *L'action du chlorure d'isobutylmagnésium sur la méthylanilide- α -furancarbone.*

La réaction se fait de la même manière que dans le cas précédent. A partir de 27 g. de chlorure d'isobutyle, 2,5 g. de magnésium, 150 g. d'éther et 20 g. de méthylanilide α -furancarbone,

(7) N. MAXIM, *Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 1930, 12, 33.

(8) ASAHYNA et MURAYAMA, *C. R.*, 1914, 11, 1196.

(9) Al. MIRONESCU et C. IOANID, *Bull. Soc. Chim. Roumanie*, 1935, 17, 120.

nous avons obtenu 4 g. d'isobutylfurylcétone, pure, $Eb_{26} : 110^{\circ}$. Semicarbazone, F. 174° .

Analyse de la cétone Tr. C 70,82 H 7,20 Cal. pour $C_8H_{10}O$, C 71,06 H 7,85.

Analyse de la semicarbazone Tr. N 20,4 Calculé pour $C_{10}H_{12}O_2N_2$, N 20,1

Cette cétone a été déjà préparée par Asahyna et Murayama (10), en faisant réagir le chlorure d'isobutylmagnésium sur l' α -furonitrile. Dans la solution aqueuse nous avons trouvé exclusivement de la méthylaniline, Eb. : 196° et aucune trace de base tertiaire.

6. — *Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'éthylanilide- α -furancarbonique.*

En utilisant 51 g. de bromure d'éthyle, 11 g. de magnésium et 40 g. d'éthylanilide- α -furancarbonique, nous avons obtenu 13 g. d'éthylfurylcétone, $Eb_{25} : 97^{\circ}$. La solution aqueuse nous a fourni exclusivement de l'éthylaniline, Eb. : 204° . L'éthylfurylcétone nous a donné la même semicarbazone F. 172° .

7. — *L'action du chlorure d'isobutylmagnésium sur l'éthylanilide- α -furancarbonique.*

On a utilisé 50 g. de chlorure d'isobutyle, 12,8 g. de magnésium et 46 g. d'éthylanilide- α -furancarbonique. On a obtenu 12 g. d'isobutylfurylcétone, $Eb_{26} : 110^{\circ}$. Elle donne facilement une semicarbazone F. 174° , identique à celle obtenue dans le cas de la méthylanilide- α -furancarbonique. Leur mélange fond également à 174° . La solution aqueuse nous a donné exclusivement de l'éthylaniline Eb. : $204-205^{\circ}$ et aucune trace de base tertiaire.

8. — *L'action du bromure de phénylmagnésium sur l'éthylanilide- α -furancarbonique.*

Dans un ballon à fond rond, muni d'un réfrigérant à reflux, on prépare le bromure de phénylmagnésium en utilisant : 11 g. de magnésium, 73 g. de bromure de phényle et 300 g. d'éther anhydre. On y ajoute ensuite par petites portions, 40 g. d'éthylanilide- α -furancarbonique.

Après la décomposition du complexe magnésien, on sépare la solution étherée, on la lave au bicarbonate et à l'eau, on la sèche, on filtre et on chasse l'éther au B.-M.

Par refroidissement du résidu on obtient une masse cristalline, qui contient la base tertiaire cristallisée et la cétone liquide.

Pour séparer ces deux produits, on essore les cristaux et on lave soigneusement à l'éther.

La solution étherée a été soumise à une distillation fractionnée, pour séparer la furylphénylétone, $Eb_{25} : 187^{\circ}$. On en a obtenu 7 g.

Analyse de la cétone Tr. C 76,72 H 4,66 Cal. pour $C_{11}H_{10}O$, C 76,74 H 4,65.

La furylphénylcétone a été déjà obtenue par Asahyna et Murayama (11), en faisant réagir le bromure de phénylmagnésium sur le furonitrile.

Le corps solide, essoré auparavant, a été recristallisé dans l'alcool éthylique. On a obtenu de jolis cristaux, de couleur faiblement jaune, F. 181° (5 g.). L'analyse et les propriétés chimiques, nous ont montré que c'est une base tertiaire, la furyldiphénylméthyl-éthylaniline.

Analyse de la base tertiaire Trouvé N 4,26 Cal. pour $C_{23}H_{23}ON$ N 3,96.

La solution aqueuse résultant de la décomposition du complexe magnésien a été saturée d'ammoniaque, pour libérer les produits basiques.

En épuisant plusieurs fois à l'éther, on obtient une solution étherée qui donne à la distillation une quantité importante d'éthylaniline, Eb. : 204°.

9. — *Action du bromure d'o-tolyl-magnésium sur l'éthylanilide- α -furancarbonique.*

En utilisant : 9 g. de magnésium, 69 g. de bromure d'o-tolyle et 40 g. d'éthylanilide- α -furancarbonique, nous avons obtenu 5 g. de furyl-o-tolyl-cétone, Eb₂₂ : 177°. C'est un liquide huileux, de couleur faiblement jaune. Nous n'avons pas réussi de préparer la semicarbazone de la furyl-o-tolyl-cétone.

Analyse de la cétone Tr. C 77,52 H 5,87 Cal. pour $C_{11}H_{10}O_2$ C 77,42 H 5,39.

La solution aqueuse nous a fourni exclusivement de l'éthylaniline, Eb. : 204°.

10. — *Action du bromure d'éthylmagnésium sur la diphénylamide- α -furancarbonique.*

On a utilisé : 11 g. de magnésium, 54 g. de bromure d'éthyle et 40 g. de diphénylamide- α -furancarbonique.

Par distillation fractionnée, de la solution étherée, nous avons obtenu deux fractions, l'une Eb₂₅ : 97° et l'autre Eb₂₅ : 198°.

Par redistillation, la première fraction nous a fourni 15 g. de furyléthylcétone. Elle donne facilement une semicarbazone, F. 172°, identique à celle obtenue dans les études précédentes.

La deuxième fraction, cristallise par refroidissement, F. 54°. C'est de la diphénylamine. Elle a été trouvée identique à un échantillon de diphénylamine pure.

11. — *Action du chlorure d'isobutylmagnésium sur la diphénylamide- α -furancarbonique.*

En employant : 4 g. de magnésium, 15 g. de chlorure d'isobutyle et 17 g. de diphénylamide- α -furancarbonique, nous avons obtenu

(11) ASAHYNA et MURAYAMA, *Loc. cit.*

9 g. d'isobutylfurylcétone, Eb_{26} : 110° . Semicarbazone F. 174° . On a obtenu, également, une quantité importante de diphénylamine (F. 54°).

12. — *Action du bromure d'o-tolyl-magnésium sur la diphénylamide- α -furancarbonique.*

On a utilisé : 4 g. de magnésium, 30 g. de bromure d'o-tolyle et 20 g. de diphénylamide- α -furancarbonique. On a obtenu 3 g. de furyl-o-tolyl-cétone, Eb_{20} : 177° . On a obtenu également 5 g. de diphénylamine. Une grande partie de l'amide primitive a été résiniifiée.

Analyse de la cétone C 77,86 H 5,50 Calc. pour $C_{16}H_{16}O_2$ C 77,41 H 5,38.

13. — *Action du bromure de phénylmagnésium sur la diphénylamide- α -furancarbonique.*

Nous avons employé : 4,5 g. de magnésium, 30 g. de bromure de phényle et 20 g. de dipbénylamide- α -furancarbonique. Nous avons obtenu finalement, 4 g. de furylphényl-cétone, Eb_{25} : 197° et 3 g. de diphénylamine, Eb_{25} : 197° (F. 54°).

La phényl-furyl-cétone et la diphénylamine ont été, séparément, identifiées.

(Université de Bucarest, Faculté des Sciences, Roumanie.)

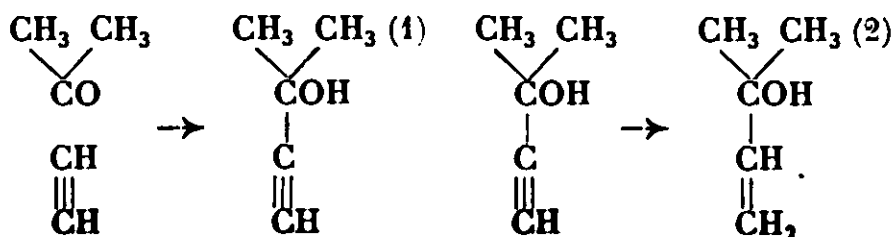
N° 155. — *Synthèses dans le domaine des terpènes en partant de l'acétylène; par A. E. FAVORSKY et A. I. LÉBÉDÉVA.*

(7.4.1939.)

On a étudié dans le présent mémoire l'action de l'acide sulfurique à 200/0 sur le diméthylvinylcarbinol. On a obtenu un mélange compliqué de produits solubles et insolubles dans l'eau. Les produits insolubles dans l'eau furent éliminés et caractérisés : l'isoprène, le diméthylvinylcarbinol initial et le produit de son isomérisation, l'alcool primaire, l'isobuténylcarbinol ; la fraction à Eb . $195-200^{\circ}$ a fourni le linalol, pendant la distillation fractionnée duquel on a remarqué l'odeur du géraniol. Les fractions à Eb . encore plus haute n'ont pas encore été étudiées. On a isolé de la solution aqueuse le diméthyl-triméthylèneglycol, produit d'hydratation des carbinols et de la terpène.

On a élaboré dans notre laboratoire une méthode d'obtention des alcools acétyléniques en partant de l'acétylène et des cétones en présence de potasse en poudre, donnant des rendements de 80 à 90 0/0. Pour transformer ces alcools en alcools éthyléniques on a élaboré une méthode d'hydrogénation électrolytique. L'électrolyse

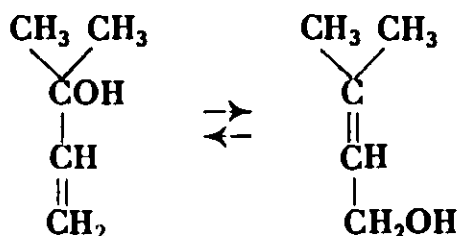
s'effectue dans une solution de soude jusqu'à disparition de la réaction de l'hydrogène acétylénique. Le rendement en alcool éthylnique atteint 95 0/0, il contient ordinairement une petite quantité d'alcool saturé, environ 5 0/0.



On obtient un résultat tout différent lorsqu'on effectue l'hydrogénation électrolytique dans une solution d'acide sulfurique. On obtient dans ce cas une certaine quantité d'isoprène et d'alcool éthylnique tertiaire, mais on obtient en outre un mélange compliqué de produits bouillant largement au-dessus de 100°, température d'ébullition de l'alcool éthylnique tertiaire initial.

Pour expliquer le résultat obtenu dans ce cas il fallut admettre que l'hydrogénation de l'alcool acétylénique s'y produit normalement en donnant l'alcool éthylnique tertiaire, mais ce dernier sous l'action de l'acide sulfurique donne comme résultat final un mélange compliqué de produits cités plus haut. Pour vérifier cette proposition il était nécessaire d'étudier l'action immédiate de l'acide sulfurique sur l'alcool tertiaire éthylnique qu'on obtient par une hydrogénation électrolytique dans une solution de soude.

Une solution de diméthylvinylcarbinol dans l'acide sulfurique à 20 0/0 abandonnée à la température ordinaire se trouble au bout de 3-4 heures et au bout de 4-5 jours se divise en deux couches constantes. En étudiant la couche supérieure on a éliminé et caractérisé l'isoprène, produit de la déshydratation du diméthylvinylcarbinol initial, le carbinol initial lui-même et le produit de son isomérisation, l'alcool primaire, l'isobuténylcarbinol.

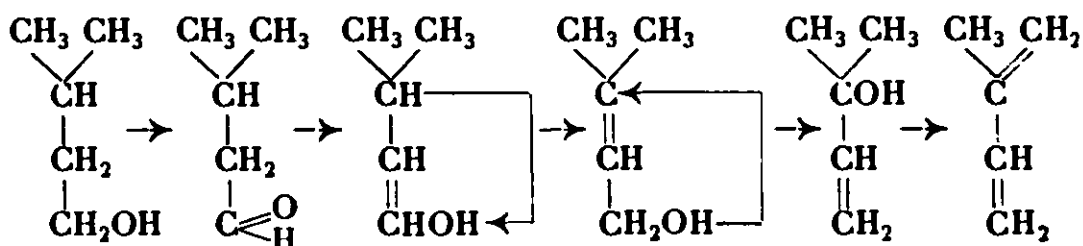


Nous avons donc ici un cas de transposition allylique réversible d'un alcool dans l'autre. La fraction éliminée à Eb. : 195-200° représente le linalol, pendant sa distillation fractionnée on a observé l'odeur du géraniol. On a obtenu des fractions bouillant encore plus haut qui seront l'objet d'une étude prochaine.

De la couche aqueuse on a éliminé le diméthyltriméthylèneglycol, produit de l'hydratation des carbinols, et encore l'hydrate de la terpène. La marche de ces transpositions peut être représentée par le schéma suivant :

pas la fixation de l'hydrogène du groupement méthylique sur la molécule de l'isoprène, mais bien la fixation de l'hydroxyle, ce qui est plus probable.

Voici comme conclusion quelques mots sur la synthèse des terpènes dans les organismes végétaux. Si l'on admet comme probable l'hypothèse d'après laquelle le terpène se forme à partir des matières protéiques aux dépens de la leucine, qui se forme pendant l'hydrolyse de ces dernières, et de l'alcool isoamylique et de l'aldéhyde isovalérique qui se forment de la leucine, le commencement du processus peut être représenté par la succession suivante :



Le composé essentiel du processus de synthèse sera le diméthylvinylcarbinol, qui d'une part sera une source constante de formation de l'isoprène, d'autre part en s'isomérisant en isobuténylcarbinol donnera, comme on l'a montré plus haut, des alcools primaires et tertiaires qui se compliqueront successivement du groupement C_5H_8 -linalol et nérodinol, géraniol et farnésol et d'autres encore plus compliqués.

Le processus s'effectue sous l'influence des catalyseurs acides. Simultanément sous l'action de ces catalyseurs on aura la formation des cycles et dans le cas d'une déshydratation simultanée des cycles compliqués. On doit ainsi regarder le diméthylvinylcarbinol et l'isobuténylcarbinol comme des terpènes les plus simples à partir desquels s'effectue dans la nature la synthèse des terpènes plus compliqués, c'est pourquoi il faut les nommer monoterpènes, le nom de sesquiterpènes peut être alors exclu ; les composés qui portent ce nom seront des triterpènes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Le diméthylvinylcarbinol Eb. : 95-98°, fut dissous dans l'acide sulfurique à 20 0/0. En prenant une partie de carbinol et 20 parties de l'acide on obtenait une solution transparente. Abandonnée à la température ordinaire, la solution au bout de quelques heures commençait à se troubler, et au bout de 24 heures à la surface de la liqueur surnageait une couche insoluble dont l'épaisseur augmentait pendant 4-5 jours. Après la neutralisation de l'acide sulfurique la couche supérieure fut séparée, séchée sur le carbonate de potassium calcinée et fractionnée.

La première fraction, Eb. : 33-34°, représentait l'isoprène ; elle a donné avec l'anhydride maléique un acide bibasique, F. 146°, après recristallisation dans l'eau. Rendement de cette fraction 1,5 0/0 du poids du diméthylvinylcarbinol employé pour la réaction.

La seconde fraction, Eb.: 80-102°, contenait pour la plupart le diméthylvinylcarbinol initial, qui s'est retrouvé en quantité de 40 0/0 environ; pour le caractériser on a préparé son phényluréthane. Ce dernier s'est déposé de la solution du mélange des réactifs au bout seulement de 6 mois; p. f. du phényluréthane recristallisé, 51-55°.

Dosage d'azote. — $C_{15}H_{16}O_2N$ Trouvé N 6,79; 6,98 Calculé N 6,83.

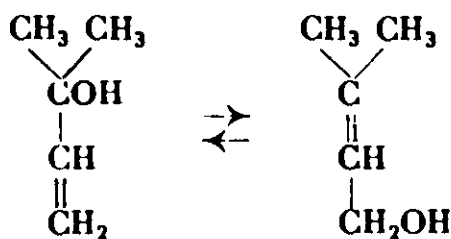
La fraction Eb.: 130-140° réagissait avec l'eau bromée, décolorait le permanganate et donnait un alcoolate avec le sodium métallique. Par une distillation répétée on en a séparé un alcool Eb.: 134-135° à poids spécifique $d_4^{20} = 0,8555$. Cet alcool réagit vivement avec le phénylisocyanate en dégageant de la chaleur en formant un phényluréthane, F. 63°, 5-64°.

Détermination du poids moléculaire de l'uréthane.

$C_{15}H_{16}O_2N$	Trouvé M 202,3	Calculé M 205
$C_{15}H_{16}O_2N$	Trouvé N 6,96; 6,98	Calculé N 6,83

Les données obtenues montrent que nous avons affaire ici probablement à un alcool primaire-isomère de l'alcool tertiaire initial, le diméthylvinylcarbinol. Afin de prouver complètement sa structure il fut hydrogéné par la méthode de Guinsberg et Ivanov (4). Une molécule d'alcool fixait exactement une molécule d'hydrogène, à la fin de la réaction on a obtenu l'alcool isoamylique, Eb.: 129-130°, donnant un phényluréthane, F. 55°.

Il est évident que sous l'action de l'acide sulfurique étendu, le diméthylvinylcarbinol s'isomérise partiellement en un carbinol qu'on peut nommer isobuténylecarbinol ou bien alcool β -diméthylallylique; les deux alcools se trouvent probablement en équilibre :



Au processus de l'isomérisation prennent part les esters sulfuriques de ces alcools. On a éliminé des produits à Eb. élevée, une fraction Eb.: 195-200° de poids spécifique $d_4^{20} = 0,8610$. La fraction possédait l'odeur de linalol; l'analyse élémentaire répondait à ce dernier :

$C_{10}H_{16}O$ Trouvé C 77,56; 77,50 H 11,68; 11,82 Calculé C 77,93 H 11,69

Dans la couche aqueuse l'acide sulfurique fut neutralisé, après quoi elle fut longtemps épuisée à l'éther. L'éther chassé, le résidu fut divisé en trois fractions : 1° Eb.: 95-100°, contenant le carbinol d'issue; 2° Eb.: 200-210° et 3° Eb.: 210-240°.

La distillation répétée de la fraction II a donné un produit

Eb. : 202-204°, représentant une liqueur épaisse sirupeuse. On a obtenu son phényluréthane, F. 87-88°.

Dosage d'azote. — $C_{12}H_{13}O_2N$ (monophényluréthane du glycol $C_3H_7O_2$).
 Trouvé N 6,29; 6,42 Calculé N 6,28

En oxydant la fraction Eb. : 202-204° on a obtenu l'acide β -oxyisovalérique.

Dosage d'argent. — $C_3H_7O_2Ag$ Trouvé Ag 48,09; 47,95 Calculé Ag 47,96

La fraction Eb. : 202-204° représente ainsi l' α,α -diméthyltriméthylèneglycol, produit de l'hydratation du carbinol initial.

De la fraction Eb. : 250-270° fut obtenu un produit cristallin, F. 114-116°, hydrate de la terpène. Avec un produit de Kahlbaum il ne donnait pas de dépression; il fut obtenu en quantité de 10 0/0 du poids de carbinol initial, introduit dans la réaction.

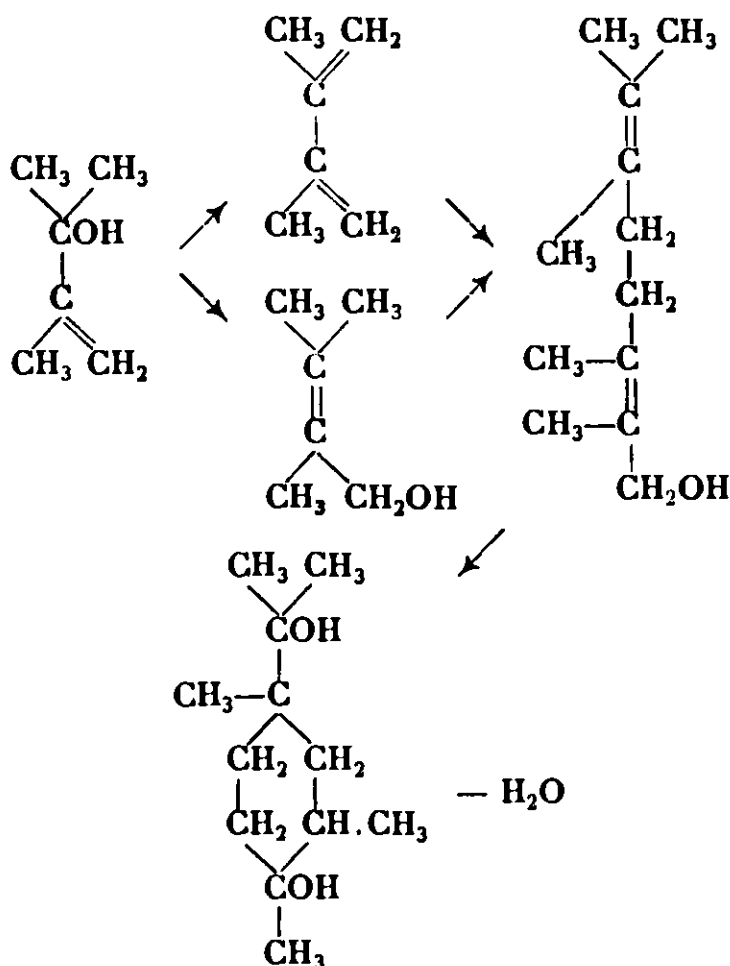
Analyse. $C_{10}H_{16}O_2$ Trouvé C 62,93 H 11,74 Calculé C 63,10 H 11,66

L'étude des fractions supérieures de la couche insoluble dans l'eau sera poursuivie ainsi que l'étude du comportement envers l'acide sulfurique dilué d'autres vinylcarbinols tertiaires, on peut s'attendre qu'il mène à la synthèse des homologues des terpènes qu'on ne trouve pas dans la nature. On va se heurter ici à une question. Pourquoi dans les plantes ne se forment que des terpènes qui contiennent dans leurs molécules des nombres d'atomes de carbone divisibles par cinq? On peut proposer deux réponses à cette question : en admettant l'hypothèse des matières protéiques, on peut supposer qu'il n'y a que la leucine, qui se forme pendant l'hydrolyse des matières protéiques, qui soit capable de se transformer jusqu'aux carbinols et l'isoprène d'après le schéma donné; ou bien, en admettant que les autres aminoacides puissent se transformer de la même manière que la leucine, il faudra supposer que la formation des terpènes compliqués ne s'effectue pas parce que les homologues de l'isoprène ne possèdent pas la capacité de se polymériser dans les organismes végétaux d'après le schéma cité ou bien cette capacité y est bien abaissée.

L'essai de synthèse des homologues des terpènes, d'après notre méthode, pourra donner telle ou telle réponse sur la question primordiale qui est posée : pourquoi dans les terpènes et dans certains autres produits qui se forment dans les plantes le complexe C_5 joue-t-il un rôle si exclusif? Un intérêt exclusif du point de vue des considérations exprimées est présenté par les essais d'obtention dans nos conditions, de l'homologue le plus proche des terpènes contenant dans la molécule C_{12} .

Pour l'obtenir il faudra se servir du diméthylisopropénylcarbinol comme produit initial qui devra se transformer sous l'action de l'acide sulfurique dilué d'après le schéma ci-dessous.

L'homologue de l'isoprène, le diisopropényle, se polymérise facilement en donnant un caoutchouc, c'est pourquoi on peut s'attendre que dans ce cas aussi sa capacité de se polymériser va jouer un rôle et on obtiendra en définitive les homologues du linalol et du géraniol et le 2.4-diméthyl terpène hydrate.



L'obtention, d'après ce schéma, des terpènes C₁₂ dans les conditions du laboratoire pourra montrer que dans les organismes des plantes il n'y a pas de composés correspondants pour leur synthèse; dans le cas cité, d'après l'hypothèse des matières protéiques, il manque l'acide β-méthyl-α-aminoisocaproïque et les produits de sa décomposition.

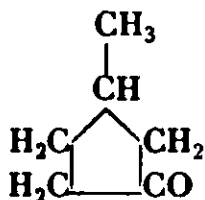
BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Brevet U. R. S. S., N° 31017, Al. FAVORSKY, *J. Phys. Chim. Russe*, 1905.
- (2) Brevet U. R. S. S., N° 43420.
- (3) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 6, 485.
- (4) GUINZBERG et IVANOV, *J. Chim. Gén. Russe*, 1930, 62, 1991.

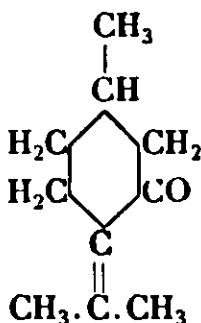
N° 156. — Sur les 3-méthylcyclopentanol (l) et (d + l), cis et trans; par M. Marcel GODCHOT †, M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS (1^{er} mémoire).

(24.4.1939.)

La cyclisation de l'acide β-méthyladipique (d) donne la 3-méthylcyclopentanone (d). Suivant les modes de préparation cette cétone a des pouvoirs rotatoires spécifiques différents. Les auteurs ont déterminé les conditions pour avoir un pouvoir rotatoire spécifique constant et maximum, nettement supérieur à celui donné par les chimistes qui les ont précédés.

3-Méthylcyclopentanone (d).

La matière première utilisée pour préparer cette cétone est la pulégone ou 3-méthyl-6-isopropylidène-cyclohexanone (d). En effet, à partir de ce produit, on obtient l'acide β -méthyl-adipique (d), et cet acide, par cyclisation, donne la 3-méthylcyclopentanone (d). Nous avons étudié cette opération et réussi à préparer une cétone nettement plus active que celle décrite par les auteurs précédents.

1. Pulégone (3-méthyl-6-isopropylidène-cyclohexanone (d)).

La pulégone utilisée a été fournie par la maison Méro et Boyveau (Grasse).

Elle présente les caractéristiques suivantes :

$$\begin{array}{lll}
 \text{Eb}_{760} = 216-217^\circ & \text{D}_4^{20} = 0,9111 & \text{n}_D^{20} = 1,47426 \\
 \text{R. M.} \quad \text{Tr.} \quad 46,90 & \text{Cal. pour } \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} & 45,96
 \end{array}$$

On observe une exaltation de la réfraction moléculaire due certainement à la présence de doubles liaisons conjuguées :

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

$$\begin{array}{ll}
 l = 2 \text{ dm.} & l = 29^\circ \\
 \begin{array}{l}
 [\alpha]_{5893} = + 46^\circ,22 \\
 [\alpha]_{5780} = + 52^\circ,53 \\
 [\alpha]_{5441} = + 62^\circ,80 \\
 [\alpha]_{4338} = + 170^\circ,4
 \end{array} &
 \begin{array}{l}
 [\alpha]_{5893} = + 25^\circ,47 \\
 [\alpha]_{5780} = + 28^\circ,80 \\
 [\alpha]_{5441} = + 34^\circ,49 \\
 [\alpha]_{4338} = + 93^\circ,51
 \end{array}
 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5441}}{[\alpha]_{5780}} = 1,19 \qquad \frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{5441}} = 2,71$$

2. *Acide β-méthyl adipique (d).*

A partir de la pulégone, l'acide β-méthyl adipique (d) peut être obtenu soit en deux temps, soit directement.

a) *En deux temps :*

On transforme la pulégone en 3-méthylcyclohexanone (d) par arrachement du groupement isopropylidénique. Wallach (1) provoque cet arrachement par l'acide formique ou l'eau en autoclave, Zelinsky (2), par certains acides minéraux, Rupe (3) par ébullition en présence d'acide sulfurique.

La 3-méthylcyclohexanone est oxydée par l'acide nitrique en acide β-méthyl adipique (d) (4).

b) *Directement :*

Les méthodes précédentes donnent de bons rendements en acide β-méthyl adipique (d) mais nécessitent un chauffage assez prolongé en présence d'agents racémisants comme les acides forts, ce qui peut provoquer une diminution sensible de l'activité optique de l'acide considéré. Nous avons préféré utiliser la méthode de Semmler (5) : l'oxydation permanganique à froid de la pulégone donne directement de l'acide β-méthyl adipique (d).

100 g. de pulégone sont oxydés par 210 g. de permanganate de potassium dans le minimum d'eau pour le faire passer en solution. Au début on ajoute le permanganate en agitant et en refroidissant par un courant d'eau ; on abandonne le mélange à l'oxydation lente (3 ou 4 jours). On essore, évapore l'eau en partie, acidifie par l'acide sulfurique étendu et on extrait à l'éther qui abandonne l'acide ; celui-ci après des cristallisations répétées dans le benzène, fond à 84°,5.

Le rendement est d'environ 45 0/0.

3. *Cyclisation de l'acide β-méthyl adipique (d).*

Nous avons essayé divers procédés et comparé le pouvoir rotatoire des cétones obtenues.

a) *Cyclisation en présence de carbonate de baryum.*

Nous avons utilisé le procédé indiqué par Boedtker (6), 100 g. d'acide β-méthyl adipique actif sont chauffés en présence de 5 g. de carbonate de baryum dans un ballon à distiller disposé à l'in-

(1) WALLACH, *Ann. Chem.*, t. 289, p. 338 ; *Ber.*, 1895, 28, 1965.

(2) ZELINSKY, *Ber.*, 1897, 30, 1532.

(3) RUPE, *Ann. Chem.*, 1924, 433, 202.

(4) BOUVEAULT et TETKY, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1901, 25, 442.

(5) SEMMLER, *Ber.*, 1892, 25, 3516.

(6) BOEDTKER, *J. Pharm. Chim.* (8), 1932, 15, 225.

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

$l = 1 \text{ dm.}$	$l = 20^{\circ}$
$\alpha_{3003} = +134^{\circ},72$	$[\alpha]_{3003} = +146^{\circ},43$
$\alpha_{5780} = +144^{\circ},00$	$[\alpha]_{5780} = +156^{\circ},50$
$\alpha_{8441} = +169^{\circ},78$	$[\alpha]_{8441} = +184^{\circ},54$
$\alpha_{1238} = +185^{\circ},88$	$[\alpha]_{1238} = +202^{\circ},01$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{8441}}{[\alpha]_{5780}} = 1,17 \qquad \frac{[\alpha]_{1238}}{[\alpha]_{8441}} = 1,09$$

La cétone obtenue suivant la technique de Blanc est légèrement plus active que celle préparée par la méthode de Boedtker où la température de décomposition est plus élevée ; nous avons essayé d'obtenir la cétone à une température encore plus basse.

Modification à la méthode de Blanc.

Nous avons noté que, dans la méthode de Blanc, la décomposition de l'anhydride commence vers 170° et que la température monte rapidement. En surveillant constamment le chauffage, on arrive à maintenir la température à 170° . Le rendement en cétone (20 à 25 0/0) est bien inférieur au précédent car, pour amener une décomposition totale de l'anhydride, il faudrait augmenter la température en fin d'opération.

Pouvoirs rotatoires et dispersion de la cétone ainsi obtenue.

$l = 1 \text{ dm.}$	$l = 20^{\circ}$
$\alpha_{3003} = +140^{\circ},62$	$[\alpha]_{3003} = +152^{\circ},84$
$\alpha_{5780} = +148^{\circ},77$	$[\alpha]_{5780} = +150^{\circ},53$
$\alpha_{8441} = +173^{\circ},77$	$[\alpha]_{8441} = +188^{\circ},88$
$\alpha_{1238} = +192^{\circ},53$	$[\alpha]_{1238} = +208^{\circ},00$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{8441}}{[\alpha]_{5780}} = 1,18 \qquad \frac{[\alpha]_{1238}}{[\alpha]_{8441}} = 1,10$$

Notre 3-méthylcyclopentanone est nettement plus active que celle des auteurs précédents.

En effet Zelinsky (8) avait donné $[\alpha]_{5893} = +135^{\circ},9$; Wallach (9) $[\alpha]_{5893} = +124^{\circ},2$ en solution alcoolique et $+132^{\circ},96$ pour la cétone non dissoute ; Richaud (10) $[\alpha]_{5893} = +130^{\circ},09$.

4. 3-Méthylcyclopentanone (d).

La 3-méthylcyclopentanone, obtenue de la manière que nous venons d'exposer, est un liquide incolore, d'odeur assez agréable ; ses constantes physiques sont les suivantes :

$Eb_{760} = 142^{\circ}$	$D_{25}^{25} = 0,9102$	$D_4^{25} = 0,9092$	$N_{D,5893}^{25} = 1,43000$
R. M.	trouvée 27,86	calculée pour $C_6H_{10}O$	27,86

(8) ZELINSKY, *Ber.*, 1902, 35, 2489.

(9) WALLACH, *Ber.*, 1896, 29, 2965.

(10) R. RICHAUD, Thèse de pharmacien supérieur, Montpellier, 1934.

Pouvoir rotatoire (V. g. page précédente).

Viscosité : $\eta_{28} = 1,205$ centipoises.

Tension superficielle : $\gamma_{28} = 45,45$ dynes/cm.

Parachor trouvé 273 Calculé pour $C_6H_{10}O$ 275

Ces valeurs sont assez voisines, le pouvoir rotatoire excepté, de celles données par Zelinsky (11), Semmler (12) et Wallach (13). Ceci n'a rien d'étonnant la cétone (*d* + *l*) ayant des propriétés physico-chimiques peu différentes de celles de son isomère (*d*).

Semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (d).

Ce dérivé est préparé par action du chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium sur la 3-méthylcyclopentanone (*d*).

Après cristallisation dans l'alcool absolu, elle fond à 185-186°. Zelinsky avait donné 184-185°.

N° 157. -- Sur les 3-méthylcyclopentanol (l) et (*d* + *l*), cis et trans ; par M. Marcel GODCHOT †, M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS (2^e mémoire).

(24.4.1939.)

Par réduction de la β -méthylcyclopentanone (*d*) les 3-méthylcyclopentanol (l) et trans (*l*) ont été obtenus. Les auteurs ont déterminé leurs constantes physiques et étudié la vitesse de saponification de leurs esters. A partir de ces caractères ils ont indiqué la structure des alcools considérés.

Hydrogénation de la 3-méthyl-cyclopentanone (d).

1. Travaux antérieurs sur l'hydrogénation de la 3-méthyl-cyclopentanone. — Semmler (1) a hydrogéné la 3-méthylcyclopentanone (*d*) par le sodium et l'alcool absolu. Il obtient un produit : $D_{20} = 0,9169$, $n_{20} = 1,4521$.

Par le sodium et l'éther humide, Markownikow (2) et Zélinisky isolent un corps :

$$Fb_{737} = 151^{\circ},6-151^{\circ},8 \quad (\alpha)_{5893} = -4^{\circ},89 \quad D_4^{21} = 0,9122 \quad n_{5893}^{21} = 1,4467$$

Nous avons repris cette méthode et essayé d'autre part l'hydrogénation en présence de platine catalytique.

(11) ZELINSKY *Ber.*, 1902, 35, 2489.

(12) SEMMLER, *Ber.*, 1892, 25, 3516.

(13) WALLACE, *Ann. Chem.*, 1896, 332, 340.

(1) SEMMLER, *Ber.*, 1893, 26, 775.

(2) MARKOWNIKOW, *Ann. Chem.*, t. 307, p. 331.

(3) ZELINSKY, *Ber.*, t. 35, p. 2488-2494.

Hydrogénation en présence de platine catalytique. Le platine est préparé selon le procédé d'Adams et Shriner (4), par action du nitrate de sodium en fusion sur le chlorure de platine. Le résidu (platine et chlorure de sodium) est lavé plusieurs fois à l'eau chaude pour dissoudre et enlever complètement le chlorure de sodium.

L'hydrogénation est pratiquée selon la technique utilisée par M. Godchot et ses élèves.

On introduit dans un ballon :

3-méthylcyclopentanone (d).....	20 grs.
Acide acétique cristallisable.....	20 —
Platine catalytique.....	4 —

Le ballon est maintenu dans une atmosphère d'hydrogène et agité constamment. Au bout de trois ou quatre heures la quantité d'hydrogène absorbé n'augmente plus, on arrête alors l'opération.

Le produit obtenu a une odeur agréable, due à une faible quantité d'ester acétique qui s'est formé au cours de l'hydrogénation. On neutralise l'acide acétique en excès par de la potasse à 20 0/0, en présence de phénolphthaléine et en refroidissant avec de la glace. On extrait à l'éther, lave au bisulfite, à l'eau, au bicarbonate. Après avoir chassé l'éther, on a 13 g. d'un produit $E_b_{15} = 56^{\circ}\text{--}57^{\circ}$. Ce doit être soit l'alcool *cis*, soit l'alcool *trans*, soit encore un mélange des deux isomères. L'étude d'un dérivé cristallisé permettra d'en juger.

3. Séparation et caractérisation du corps obtenu. — 1°) Phtalate acide du 3-méthyl-cyclopentanol (1) du platine.

Ce dérivé a été préparé selon la technique indiquée par Bedos (6).

On chauffe pendant 10 heures vers 130° dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux :

1-méthylcyclopentanol-3 actif du platine	48 grs.
Anhydre phtalique.....	64 —
Pyridine anhydre.....	36 —

Après refroidissement, la masse visqueuse est débarrassée de la pyridine en excès par une solution étendue d'acide chlorhydrique. Le produit est repris par l'éther (on litre s'il y a excès d'anhydride phtalique, peu soluble dans l'éther). La solution étherée est agitée avec une solution étendue de soude : L'alcool non étherifié reste en solution dans l'éther. On acidule ensuite la couche aqueuse avec de l'acide chlorhydrique étendu, on extrait le phtalate acide à l'éther. Par évaporation de ce dernier on obtient 60 g. d'un produit visqueux très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique aqueux, peu soluble dans le benzène, la ligroïne l'éther de pétrole.

Après trois semaines, le produit restant pâteux, on le purifie par dissolution dans l'éther absolu et précipitation par l'éther de

(4) ADAMS et SHRINER, *Chem. Soc.*, 1923, 45, 2171.

(5) Le platine, revivifié par un courant d'oxygène, peut servir à plusieurs hydrogénations.

(6) BEDOS. Thèse de Doctorat ès sciences, Montpellier, 1925.

pétrole. On redissout dans l'éther ordinaire et on abandonne à la cristallisation. Même après un an il n'apparaît pas de cristaux. Ce dérivé ne permet donc pas une bonne séparation. Nous l'avons saponifié et, sur le produit de saponification, nous avons essayé d'obtenir un autre dérivé cristallisé.

Saponification du dérivé pâteux.

On introduit dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau 60 grammes de phtalate acide et deux fois la quantité calculée de soude normale. L'alcool obtenu est extrait à l'éther. On a finalement, avec un rendement de 87 0/0 un produit $Eb_{18} = 65^\circ$.

2°) Paranitrobenzoate du 3-méthyl-cyclopentanol du platine.

Nous avons préparé auparavant le chlorure de paranitrobenzoyle en suivant, dans ses grandes lignes, la technique indiquée par M. Meyer (7).

Dans un ballon contenant 70 g. d'acide paranitrobenzoïque, on fait couler par une ampoule à brome 200 g. de chlorure de thionyle. On chauffe au bain-marie pendant 6 ou 7 heures en ajoutant 100 grammes de plus de chlorure de thionyle. On distille ensuite l'excès de ce produit sous un vide réduit, puis on ajoute de la ligroïne qui précipite le chlorure de para-nitrobenzoyle. On essore rapidement et on met dans le vide sulfurique pour enlever les dernières traces de ligroïne. On a un corps $F = 75^\circ$ avec un rendement de 72 0/0.

Paranitrobenzoate.

Madame Perlin-Borrel (8) prépare les paranitrobenzoates de la manière indiquée par T. Reichstein (9) pour l'obtention de certains dinitrobenzoates. Nous avons suivi cette méthode :

60 grs. de chlorure de paranitrobenzoyle sont dissous dans 300 cm³ de benzène anhydre. On ajoute à cette solution 26 g. d'alcool à estérifier et, petit à petit, 120 cm³ de pyridine fraîchement distillée. Après 4 ou 5 heures on ajoute de l'éther anhydre et on sépare le précipité qui est du chlorhydrate de pyridine. La solution éthero-benzénique est lavée à l'acide chlorhydrique étendue puis à la soude étendue, à l'eau, séchée sur le sulfate de sodium. Après distillation de l'éther et du benzène, on a un résidu qui se prend en masse par refroidissement et qui fond à 35-36°. Sa cristallisation dans l'alcool méthylique permet de séparer de beaux cristaux $F = 37^\circ$ dans la proportion de 95 0/0.

• L'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (d) en présence de platine catalytique donne donc pratiquement un seul alcool. •

C'est vraisemblablement l'isomère *cis*. En effet :

1) L'hydrogénation au platine donne en général une majeure partie d'isomère *cis*.

2) La vitesse de saponification du paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (l) du platine est, dans les mêmes conditions, nette-

(7) M. MEYER, *Monatsch.*, 1901, 22, 415.

(8) M^{me} PERLIN-BORREL. Thèse de Doctorat d'Université, Nancy, 1932, 85.

(9) T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 799.

ment inférieure à la vitesse de saponification du même sel de l'alcool (l) isomère.

Ce serait donc le dérivé *cis*.

3) La viscosité de cet alcool est pins faible que celle de son isomère, ce qui confirme sa structure *cis*.

Dosage N (Dumas) sur le produit F : 37°.

N 0/0 trouvé 5,58 calculé pour $C_{12}H_{15}O_2N$ 5,62

Pouvoirs rotatoires et dispersion du paranitrobenzoate F = 37°.
On dissout le corps dans l'alcool méthylique.

Subs. = 3,07 g. $\varphi = 100 \text{ cm}^2$ $l = 0,5 \text{ dcm.}$ $t = 21^\circ$

$\alpha_{5893} = +0^\circ,75$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{5893} = +4^\circ,88 \\ \alpha_{5780} = +5^\circ,21 \\ \alpha_{5661} = +11^\circ,07 \\ \alpha_{4338} = +14^\circ,98 \end{array} \right.$
$\alpha_{5780} = +0^\circ,80$	
$\alpha_{5661} = +1^\circ,70$	
$\alpha_{4338} = +2^\circ,30$	

D'où le rapport de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5661}}{[\alpha]_{5780}} = 2,12 \quad \frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{5661}} = 1,35$$

Saponification du paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol-*cis* (l).

On introduit 50 grammes de paranitrobenzoate et la quantité calculée de soude normale dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau. On extrait ensuite à l'éther, on distille et on retire, avec un rendement de 73 % un produit : $Eb_{15} = 60^\circ$.

4. 3-méthylcyclopentanol-*cis* (l).

Ce corps est incolore et possède une odeur assez agréable. Ses propriétés sont les suivantes :

$Eb_{15} = 60^\circ$ $d_{20}^{20} = 0,9129$ $d_4^{20} = 0,9119$ $n_{D,20}^{20} = 1,44414$
R. M. trouvée 29,12 calculée pour $C_6H_{12}O$ 29,13

Pouvoirs rotatoires et dispersion — $f = 0,5 \text{ dcm}$ $t = 28^\circ$.

$\alpha_{5893} = -2^\circ,99$	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{5893} = -6^\circ,55 \\ \alpha_{5780} = -0^\circ,8 \\ \alpha_{5661} = -7^\circ,25 \\ \alpha_{4338} = -14^\circ,02 \end{array} \right.$
$\alpha_{5780} = -3^\circ,12$	
$\alpha_{5661} = -3^\circ,31$	
$\alpha_{4338} = -8^\circ,40$	

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5661}}{[\alpha]_{5780}} = 1,06 \quad \frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{5661}} = 1,93$$

Viscosité $\eta_{20} = 6,20$ centipoises. Tension superficielle $\gamma_{20} = 42,77$ dynes/cm.
Parachor trouvé 280 calculé pour $C_6H_{12}O$ 202,5

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol *cis* (l).

On met en présence le 3-méthylcyclopentanol *cis* (l) et l'isocyanate de phényle dans le minimum d'éther de pétrole absolu. La phényluréthane se dépose peu à peu, souillée d'une petite quantité

de diphénylurée. Ou la purifie par cristallisations successives dans l'éther de pétrole.

On obtient de belles aiguilles blanches : $F = 78^\circ$.

Dosage N (Dumas).

N 0/0 trouvé 6,41

calculé pour $C_{13}H_{11}O_2N$ 6,39

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

On dissout le corps dans l'alcool absolu :

Subst. = 3 gr. 216; $V = 100 \text{ cm}^3$; $l = 2 \text{ dm.}$; $t = 21^\circ$.

$$\begin{array}{ll} \alpha_{2303} = +0^\circ,06 & [\alpha]_{2303} = +0^\circ,92 \\ \alpha_{2780} = +0^\circ,08 & [\alpha]_{2780} = +1^\circ,24 \\ \alpha_{3461} = +0^\circ,16 & [\alpha]_{3461} = +2^\circ,48 \\ \alpha_{4338} = +0^\circ,30 & [\alpha]_{4338} = +4^\circ,60 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{3461}}{[\alpha]_{2780}} = 2,00 \qquad \frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{3461}} = 1,87$$

Acétate du 3-méthylcyclopentanol cis (I)

Ce dérivé est préparé d'une manière simple et avec un excellent rendement par action de l'anhydride acétique sur le 3-méthylcyclopentanol *cis* (I).

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux 7 grammes de l'alcool à estérifier et 18 grammes d'anhydride acétique. On chauffe pendant deux heures au bain d'huile à $140-150^\circ$, neutralise ensuite au bicarbonate de sodium, extrait à l'éther et on distille. On recueille 8 gr. 5 d'acétate $E_{b16} = 61^\circ 5$, ce qui constitue un rendement de 86 %.

C'est un liquide limpide à forte odeur d'acétate d'amyle; ses constantes physiques sont les suivantes :

$$d_{18,5}^{18,5} = 0,9476 \qquad d_4^{18,5} = 0,9466 \qquad n_{D,20}^{18,5} = 1,42695$$

R. M. trouvée 38,51

calculée pour $C_9H_{14}O_2$ 38,62

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

$l = 0,5 \text{ dm.}$

$t = 19^\circ$

$$\begin{array}{ll} \alpha_{2303} = -0^\circ,20 & [\alpha]_{2303} = -0^\circ,42 \\ \alpha_{2780} = -0^\circ,23 & [\alpha]_{2780} = -0^\circ,49 \\ \alpha_{3461} = -0^\circ,28 & [\alpha]_{3461} = -0^\circ,50 \\ \alpha_{4338} = -0^\circ,71 & [\alpha]_{4338} = -1^\circ,40 \end{array}$$

d'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{3461}}{[\alpha]_{2780}} = 1,21 \qquad \frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{3461}} = 2,5$$

Viscosité $\eta_{20} = 1,084$ centipoises.

Tension superficielle $\gamma_{20} = 31,3$ dynes/cm.

Parachor trouvé 354

calculé pour $C_9H_{14}O_2$ 349

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol cis (I).

Cette oxydation se fait en milieu acétique au moyen de l'anhydride chromique :

2 grammes d'alcool en solution acétique sont chauffés au baïa-marie; on ajoute par petites portions 2 grammes d'anhydride chromique dissous dans le minimum d'eau et additionné d'acide acétique.

Après neutralisation et extraction à l'éther on obtient 1 gramme de résidu donnant une semicarbazone $F = 185^\circ$; c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (d) et par suite, l'alcool qui a été oxydé est bien un 3-méthylcyclopentanol.

5. Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (d) par le sodium et l'éther aqueux.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit :

3-méthylcyclopentanone (d).....	50 g.
Ether.....	1000 cm ³
Bicarbonate de sodium.....	300 g. en solution dans un litre d'eau.
On ajoute peu à peu.....	70 g de sodium.

On extrait à l'éther, lave au bisulfite, au bicarbonate, on chasse l'éther. Le résidu est distillé avec une colonne. On a 35 g. d'un produit qui présente les constantes suivantes :

$$E_{b_{18}} = 61^\circ \quad d_{20}^{20} = 0,9117 \quad n_{D_{20}}^{20} = 1,4454 \quad [\alpha]_{D_{20}}^{20} = -2^\circ,12$$

D'après le pouvoir rotatoire (Zelinsky donnait $[\alpha]_{5893} = -4,89$), nous voyons que ce produit doit être souillé de quelques traces de cétone dont le pouvoir rotatoire élevé et de signe contraire à celui de l'alcool diminue apparemment l'activité optique de ce dernier.

Comme pour le produit de l'hydrogénation du platine nous avons essayé de préparer un dérivé cristallisé qui nous permette de purifier et de caractériser l'alcool obtenu.

6. Séparation et caractérisation du corps obtenu.

a) *Phtalate acide du 3-méthylcyclopentanol (l) du sodium.* — On le prépare selon la méthode indiquée pour le phtalate de l'alcool du platine. On obtient également un produit huileux très soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique aqueux, peu soluble dans le benzène, la ligroïne, l'éther de pétrole.

Après un an ce corps n'a pas été cristallisé. On le saponifie dans un appareil à entraînement à la vapeur d'eau en présence de deux fois la quantité calculée de soude normale et on extrait à l'éther; à partir de 66 g. de phtalate acide on obtient 23 grammes d'alcool $E_{b_{18}} = 66^\circ$, ce qui constitue un rendement de 87 0/0.

b) *Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (l) du sodium.* — Une préparation identique à celle que nous avons déjà vue fournit un produit brut : $F = 39^\circ-40^\circ$. Après plusieurs cristallisations dans l'alcool méthylique et lavage à l'éther de pétrole ont a des petits cristaux blancs, $F = 41^\circ$, dans la proportion de 90 0/0, il reste très peu de produits huileux impurifiables.

L'hydrogénation du sodium a donc donné, à peu de chose près, un seul alcool.

C'est vraisemblablement l'isomère *trans*. En effet :

1) L'hydrogénation au sodium donne généralement une majeure partie de dérivé *trans*.

2) La vitesse de saponification de son paranitrobenzoate est, dans les mêmes conditions, nettement supérieure à celle du même dérivé de l'alcool isomère.

3) Sa viscosité est plus grande que celle de son isomère.

Dosage N (Dumas) sur le paranitrobenzoate F. 41°.

N 0/0 trouvé 5,50 calculé pour $C_{13}H_{15}O_4N$ 5,62

Pouvoirs rotatoires et dispersion du paranitrobenzoate F. 41°.

On dissout le corps dans l'alcool méthylique.

Subst. = 3,07 g. $\nu = 100 \text{ cm}^2$ $l = 0,5 \text{ dcm.}$ $t = 21^\circ$

$$\begin{array}{ll} \alpha_{5893} = +0^\circ,10 & [\alpha]_{5893} = +0^\circ,65 \\ \alpha_{5780} = +0^\circ,12 & [\alpha]_{5780} = +0^\circ,78 \\ \alpha_{5661} = +0^\circ,19 & [\alpha]_{5661} = +1^\circ,23 \\ \alpha_{5548} = +0^\circ,35 & [\alpha]_{5548} = +2^\circ,28 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5661}}{[\alpha]_{5780}} = 1,576 \quad \frac{[\alpha]_{5548}}{[\alpha]_{5661}} = 1,85$$

Saponification du paranitrobenzoate F. = 41°.

On retire avec un rendement de 85 0/0 un corps : $Eb_{15} = 62^\circ - 62^\circ 5$ qui est le 3-méthylcyclopentanol *trans* (l).

7. 3-méthylcyclopentanol *trans* (l).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable identique à celle de l'isomère *cis*. Il présente les constantes suivantes :

$Eb_{15} = 62,5$ $d_{28}^{28} = 0,9137$ $d_4^{28} = 0,9128$ $n_{D,28}^{28} = 1,44504$
R. M. trouvée 29,15 calculée pour $C_6H_{12}O$ 29,13

Pouvoirs rotatoires et dispersion. $l = 0,5 \text{ dcm.}$ $t = 28^\circ$

$$\begin{array}{ll} \alpha_{5893} = -2^\circ,97 & [\alpha]_{5893} = -6^\circ,50 \\ \alpha_{5780} = -3^\circ,10 & [\alpha]_{5780} = -6^\circ,78 \\ \alpha_{5661} = -3^\circ,45 & [\alpha]_{5661} = -7^\circ,55 \\ \alpha_{5548} = -6^\circ,20 & [\alpha]_{5548} = -13^\circ,57 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5661}}{[\alpha]_{5780}} = 1,11 \quad \frac{[\alpha]_{5548}}{[\alpha]_{5661}} = 1,79$$

Viscosité $\eta_{28} = 6,699$ centipoises.

Tension superficielle $\gamma_{28} = 42,77$ dynes/cm.

Parachor trouvé 280 calculé pour $C_6H_{12}O$ 202,5

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol *trans* (l).

On l'obtient sous forme d'aiguilles blanches F = 82° après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole où elle est beaucoup moins soluble que la phényluréthane de l'alcool *cis*.

Dosage N (Dumas) N 0/0 trouvé 6,40 calculé pour $C_{13}H_{17}O_4N$ 6,39

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

On dissout le corps dans l'alcool absolu.

$$\text{Snbtl.} = 3,216 \text{ g.} \quad v = 100 \text{ cm}^3 \quad l = 2 \text{ dm.} \quad t = 21^\circ$$

$$\begin{array}{ll} \alpha_{5893} = +0^\circ,04 & [\alpha]_{5893} = +0^\circ,62 \\ \alpha_{5780} = +0^\circ,06 & [\alpha]_{5780} = +0^\circ,93 \\ \alpha_{5461} = +0^\circ,10 & [\alpha]_{5461} = +1^\circ,55 \\ \alpha_{4358} = +0^\circ,16 & [\alpha]_{4358} = +2^\circ,48 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,66 \quad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 1,60$$

Acétate du 3-méthylcyclopentanol trans (I).

On le prépare comme l'acétate de l'alcool *cis* et on obtient, avec un rendement de 90 0/0, un produit $E_{b15} = 63^\circ$. C'est un liquide limpide présentant la même odeur d'acétate d'amyle que son isomère.

Ses constantes physiques sont les suivantes :

$$\begin{array}{lll} d_{20,5}^{20,5} = 0,949 & d_{40,5}^{20,5} = 0,9480 & n_{D,5}^{20,5} = 1,42795 \\ \text{R. M.} \quad \text{trouvée} \quad 38,63 & \text{calculée pour } C_8H_{14}O_2 & 38,62 \end{array}$$

Pouvoirs rotatoires et dispersion.

$$l = 0,5 \text{ dm.} \quad t = 20^\circ$$

$$\begin{array}{ll} \alpha_{5893} = -0^\circ,15 & [\alpha]_{5893} = -0^\circ,95 \\ \alpha_{5780} = -0^\circ,50 & [\alpha]_{5780} = -1^\circ,05 \\ \alpha_{5461} = -0^\circ,58 & [\alpha]_{5461} = -1^\circ,22 \\ \alpha_{4358} = -1^\circ,19 & [\alpha]_{4358} = -2^\circ,50 \end{array}$$

D'où les rapports de dispersion :

$$\frac{[\alpha]_{5461}}{[\alpha]_{5780}} = 1,16 \quad \frac{[\alpha]_{4358}}{[\alpha]_{5461}} = 2,04$$

Viscosité $\eta_{20} = 1,257$ centipoises.

Tension superficielle $\gamma_{20} = 30,7$ dynes/cm.

Parachor trouvé 349

calculé pour $C_8H_{14}O_2$ 349

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol trans (I).

Cette oxydation a été réalisée, sur 2 grammes d'alcool régénéré du paranitrobenzoate $F = 41^\circ$, par une solution acétique d'acide chromique.

Après neutralisation et extraction à l'éther on a un résidu donnant une semicarbazone fusible à 185° . C'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (d).

N° 158. — Sur les 3-méthylcyclopentanol (1) et (*d* + *l*), cis et trans; par M. Marcel GODCHOT †, M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS. 3^e mémoire.

(24.4.1939.)

Comme son isomère actif la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) doit donner par hydrogénation un alcool pouvant exister sous deux formes stéréoisomères. Après avoir étudié la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) les auteurs montrent comment ils ont obtenu et identifié les 3-méthylcyclopentanol cis et trans racémiques.

3-méthylcyclopentanol cis et trans racémiques.

Comme la cétone active, la 3-méthylcyclopentanone (*d* + *l*) doit donner par hydrogénation deux alcools stéréoisomères cis et trans.

Nous avons réussi à préparer ces deux dérivés en utilisant, d'une manière générale, les procédés et les techniques déjà indiquées dans les mémoires précédents (1). Nous suivons également le même plan dans notre exposé : Préparation de la 3-méthylcyclopentanone racémique, hydrogénation, séparation et étude des alcools obtenus.

*A. 3 Méthylcyclopentanone (*d* + *l*).*

On la prépare à partir de l'acide β -méthyladipique (*d* + *l*).

*1. Acide β -méthyladipique (*d* + *l*).*

Le 4-méthylcyclohexanol, Eb₇₆₀ : 172°, préparé dans l'industrie par hydrogénation catalytique du paracrésol suivant la méthode de Sabatier et Senderens est transformé en acide β -méthyladipique selon la technique de Juery (2) reprise par Vogel (3) :

500 centimètres cubes d'acide nitrique de densité : 1,42 sont portés à l'ébullition dans un ballon d'un litre surmonté d'un réfrigérant ascendant. Quand l'acide bout vigoureusement, on introduit 200 g. de 4-méthylcyclohexanol à la vitesse d'une goutte par seconde; l'oxydation est achevée par ébullition de quelques minutes, jusqu'à cessation d'émission de vapeurs nitreuses. Le produit est dilué de moitié par une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et extrait à l'éther; Vogel purifiait cet acide par distillation dans le vide et cristallisation dans un mélange de benzène et de ligroïne. Il obtenait ainsi un corps F. 96-97°.

Nous avons modifié la technique de la manière suivante :

Après avoir chassé l'éther, le résidu est essoré et lavé plusieurs fois à l'éther de pétrole dans lequel l'acide β -méthyladipique racé-

(1) Pour éviter les redites inutiles, se reporter pour les détails aux paragraphes correspondants des précédents mémoires.

(2) JUERY, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1915, 47, 172.

(3) VOGEL, *J. Chem. Soc.*, 1931, 1, 907.

mique est très peu soluble. On arrive ainsi directement à l'acide F. 97°.

Le rendement s'élève à 35 0/0. En ajoutant de l'acide nitrique à une petite quantité d'acide vanadique (4) on arrive à 40 0/0.

Nous avons utilisé comme catalyseur un mélange d'acide vanadique et d'acide titanique. Le rendement est nettement meilleur : 53 0/0, et par voie de conséquence, l'acide β -méthyladipique ($d+l$), moins souillé de produits non oxydés, est plus facile à purifier.

2. Cyclisation de l'acide β -méthyladipique ($d+l$).

Le rendement en 3-méthylcyclopentanone ($d+l$) à partir de sels métalliques de l'acide β -méthyladipique ($d+l$) préparés à l'avance est assez faible (40 à 50 0/0). Nous avons utilisé la méthode de Boedtker, déjà indiquée à propos de l'acide β -méthyladipique (d), qui consiste à chauffer l'acide en présence de 5 0/0 de carbonate de baryum. Le rendement en cétone est de 75 0/0 environ.

3. 3-Méthylcyclopentanone ($d+l$).

C'est un liquide incolore d'odeur assez agréable quand elle est fraîchement préparée. Elle présente les propriétés suivantes :

$$E_{b,100} = 143^{\circ}\text{--}144^{\circ} \quad d_{4}^{20} = 0,9101 \quad d_{4}^{25} = 0,9093 \quad n_{D,20}^{25} = 1,43047$$

$$\text{R. M.} \quad \text{trouvée } 27,84 \quad \text{calculée pour } C_6H_{10}O \quad 27,86$$

$$\text{Viscosité } \eta_{20} = 1140 \text{ centipois. s.} \quad \text{Tension superficielle } \gamma_{20} = 45,45 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} \quad \text{trouvé } 279,5 \quad \text{calculé pour } C_6H_{10}O \quad 275$$

Semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone ($d+l$).

La semicarbazone de cette cétone, après purification dans l'alcool absolu fond à 185° comme la semicarbazone de la cétone préparée par Blanc.

B. Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone ($d+l$).

MM. Godchot et Taboury (5) ont hydrogéné la 3-méthylcyclopentanone ($d+l$) en présence de nickel réduit. Ils ont obtenu un alcool :

$$E_{b,100} = 148^{\circ}\text{--}149^{\circ} \quad D_{4}^{20} = 0,9158 \quad n_{D,20}^{25} 44,87$$

La phényluréthane fond à 82°.

Comme pour son isomère actif nous avons pratiqué l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone ($d+l$) d'une part au sodium en milieu éthéro-aqueux, d'autre part en présence de platine catalytique.

(4) COLONGE, Thèse d'Ingénieur-docteur, Lyon, 1934.

(5) GODCHOT et TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1913, 13, 592.

2. Hydrogénation en présence de platine catalytique.

Cette opération est menée en tous points de la même manière que l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*l*) et elle donne, avec un rendement de 50 0/0 un produit Eb₂₀: 67°. Nous ignorons si nous avons affaire à un seul alcool *cis* et *trans*, ou à un mélange des deux isomères; nous avons préparé et étudié un dérivé cristallisé.

3. Séparation et caractérisation du corps obtenu.

La préparation des pbtalates ne nous ayant conduit, dans le cas des alcools actifs, qu'à des produits huileux, nous essayons directement d'obtenir l'ester paranitrobenzoïque.

Paranitrobenzoate du 3-méthylcyclopentanol (*d + l*) du platine.

En présence de chlorure de paranitrobenzoyle et de pyridine on obtient un sel qu'on fait cristalliser dans l'alcool méthylique: de nombreuses cristallisations ne font apparaître qu'un seul produit, bien cristallisé, qui fond à 70°.

Dosage N (Dumas).

N 0/0 trouvé 5,96

calculé pour C₁₂H₁₃O₃N 5,62

L'hydrogénation au platine de la 3-méthylcyclopentanone (*d + l*) donne donc uniquement un des alcools stéréoisomères. Cet alcool est vraisemblablement l'isomère *cis*, étant donné d'une part son mode d'obtention; l'hydrogénation du platine, en milieu acide, d'autre part la vitesse de saponification de son paranitrobenzoate nettement plus faible que celle du même dérivé de l'alcool isomère enfin sa viscosité inférieure à celle de l'autre 3-méthylcyclopentanol (*d + l*).

4. 3-Méthylcyclopentanol *cis* (*d + l*).

Cet alcool est obtenu à l'état pur par saponification du paranitrobenzoate F. 70°. C'est un liquide possédant une odeur agréable. Ses propriétés physiques sont les suivantes :

Eb ₂₂ = 65°	$d_{20}^{20} = 0,9129$	$d_4^{20} = 0,9092$	$n_{D,20}^{20} = 1,44374$
R. M.	trouvée 29,12	calculée pour C ₉ H ₁₃ O ₃	29,13
Viscosité	$\eta_{20} = 5,876$ centipoises	Tension superficielle	$\gamma_{20} = 42,77$
Parachor	trouvé 280	calculé pour C ₉ H ₁₃ O ₃	282,5

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol *cis* (*d + l*).

L'oxydation en milieu acétique par l'acide chromique du 3-méthylcyclopentanol régénéré du paranitrobenzoate F. 71° a donné un produit qui se combine au chlorhydrate de semicarbazide

en formant une semicarbazone fusible à 185°, c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentanone (*d + l*).

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol cis (d + l).

On la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole et on obtient des aiguilles blanches F. 80°.

Dosage N (Dumas).

N 0/0 trouvé 6,44

calculé pour $C_{13}H_{17}O_2N$ 6,39

5. *Hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (d + l) par le sodium et l'éther aqueux.*

Cette opération, conduite en tous points comme l'hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d*), donne, avec un rendement de 80 0/0 un produit Eb₂₀ : 67°. Nous allons l'étudier pour voir si c'est un corps pur ou un mélange des deux isomères *cis* et *trans*.

6. *Séparation et caractérisation du corps obtenu.*

Comme précédemment nous faisons agir sur le produit Eb₂₀ : 67° le chlorure de paranitrobenzoyle en présence de pyridine et nous constatons après de multiples cristallisations dans l'alcool méthylique du sel obtenu, qu'il est formé de deux corps en quantités à peu près égales, l'un fondant à 71°, l'autre à 44°.

Dosage N (Dumas) sur le produit F 71°.

N 0/0 trouvé 5,00

calculé pour $C_{13}H_{13}O_4N$ 5,62

Dosage N (Dumas) sur le produit F 44°

N 0/0 trouvé 5,64

calculé pour $C_{13}H_{15}O_4N$ 5,02

Nous avons donc affaire aux paranitrobenzoates des deux 3-méthylcyclopentanol (*d + l*) stéréoisomères.

Le paranitrobenzoate F. 71° est le même que celui préparé à partir de l'alcool *cis* déjà obtenu par hydrogénation de la 3-méthylcyclopentanone (*d + l*) en présence de platine : en effet les deux sels fondent à la même température, leur mélange également, et les alcools qu'ils donnent par saponification ont la même phényluréthane F. 80°. Le paranitrobenzoate F. 71° dérive donc du 3-méthylcyclopentanol *cis (d + l)* étudié plus haut.

Le paranitrobenzoate F. 44° correspond par suite au 3-méthylcyclopentanol *trans (d + l)* et va nous permettre par saponification d'obtenir cet alcool à l'état pur.

7. *3-Méthylcyclopentanol trans (d + l).*

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable identique à celle du *cis*, qui possède les constantes suivantes :

$Eb_{25} = 70^{\circ}$ $d_{20}^{25} = 0,9139$ $d_4^{25} = 0,9102$ $n_{D,20}^{25} = 1,44464$

R. M. trouvée 29,10 calculée pour $C_5H_{10}O$ 29,13

Viscosité $\eta_{20} = 6,373$ centipoises. Tension superficielle $\gamma_{20} = 42,77$ dynes/cm.

Parachor trouvé 280 calculé pour $C_5H_{10}O$ 282,5

Phényluréthane du 3-méthylcyclopentanol trans (d + l).

On la purifie par cristallisation dans l'éther de pétrole où elle est moins soluble que la phényluréthane du cis. On obtient des aiguilles blanches F. 78° .

Dosage N (Dumas) N 0/0 trouvé 6,38 calculé pour $C_{11}H_{17}O_2N$ 6,39

Oxydation chromique du 3-méthylcyclopentanol trans (d + l).

Cette opération a été effectuée par l'acide chromique en milieu acétique sur 2 g. de produit régénéré du paranitrobenzoate F. 44° . Après traitement convenable on obtient une cétone dont la semicarbazone a un P. F. 185° , c'est la semicarbazone de la 3-méthylcyclopentauone (d + l).

N° 159. — Sur les 3-méthylcyclopentanols (l) et (d + l) cis et trans; par M. Marcel GODCHOT †, M^{lle} Germaine CAUQUIL et M. Raymond CALAS (4^e mémoire).

(24.4.1939.)

La structure des 3-méthylcyclopentanol (l) et (d + l) cis et trans est déterminée par l'étude physico-chimique comparée de ces composés et de leurs dérivés.

Etude des vitesses de saponification des paranitrobenzoates des 3-méthylcyclopentanol cis et trans (l) (1 + d).

En vue de déterminer la structure des alcools nous avons comparé dans les mêmes conditions expérimentales les vitesses de saponification des paranitrobenzoates correspondants.

Afin d'opérer en milieu homogène nous avons dû réaliser cette saponification avec de la soude alcoolique les paranitrobenzoates considérés étant très difficilement solubles dans les lessives alcalines.

A 1/500^e de molécule (0,498 g.) de paranitrobenzoate on ajoute 100 cm³ de soude alcoolique N/50, c'est-à-dire la quantité équivalente et on porte dans un thermostat. A divers intervalles de temps on prélève 10 cm³ de solution que l'on dose par l'acide sulfurique N/50 en présence de phénolphthaléine.

La réaction de saponification.

Etant du 2^e ordre la constante des vitesses de réaction k est calculée d'après l'équation :

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

où a = concentration moléculaire des corps mis en réaction.

x = — — — — — n'ayant pas encore réagi.

t = temps en minutes.

a étant constant on peut poser $K = a k$

$$\text{d'où l'équation simplifiée : } K = \frac{1}{t} \frac{x}{a-x}$$

D'autre part : a sera proportionnel à V_0 , le nombre de cm³ d'acide titré nécessaire pour neutraliser 10 cm³ de solution au temps zéro.

x sera proportionnel à $(V_0 - v)$; v étant le nombre de cm³ d'acide titré nécessaire pour neutraliser 10 cm³ de solution au temps t .

$$\text{Il vient donc } K = \frac{1}{t} \frac{(V_0 - v)}{v}$$

Les résultats sont résumés dans les tableaux ci-après :

*Saponification du paranitrobenzoate
du 3-méthylcyclopentanol trans (1) F. = 41° à t. = 21°.*

t minutes	cm ³ acide N/50	(V ₀ - v)	$\frac{V_0 - v}{v}$	$K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - v}{v}$
0	9,9			
10	8,6	1,3	0,1511	(0,0151)
17	7,4	2,5	0,3378	0,0195
26	6,5	3,4	0,5230	0,0201
51	4,9	5	1,020	0,0199
85	3,7	6,2	1,675	0,0196
103	3,3	6,6	2,000	0,0194
202	2,0	7,9	3,950	0,0196
261	1,6	8,3	5,187	0,0198

Moyenne K trans (t) = 0,0197.

*Saponification du paranitrobenzoate
du 3-méthylcyclopentanol cis (1) F. = 37° à t. = 21°.*

t minutes	cm ³ acide N/50	(V ₀ - v)	$\frac{V_0 - v}{v}$	$K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - v}{v}$
0	9,8			
10	8,9	0,9	0,1011	(0,0101)
25	7,3	2,5	0,342	0,0136
34	6,6	3,2	0,4848	0,0139
50	5,9	3,9	0,6610	0,0133
75	4,8	5	1,042	0,0139
100	4,1	5,7	1,390	0,0139
172	2,9	6,9	2,379	0,0138
213	2,5	7,3	2,920	0,0137

Moyenne K cis (t) = 0,0137.

$$\text{Rapport des vitesses : } \frac{K \text{ trans } (t)}{K \text{ cis } (t)} = \frac{0,0197}{0,0137} = 1,43$$

*Saponification du paranitrobenzoate
du 3-méthylcyclopentanol trans (d + 1) F. 44° à t. = 23°.*

t minutes	cm ³ acide N/50	(V _o - V)	$\frac{V_o - V}{V}$	$K = \frac{t}{V} \frac{V_o - V}{V}$
9	9,9			
7	9,0	0,9	0,1000	(0,0142)
9	8,4	1,5	0,1785	0,0197
20	7,1	2,8	0,3943	0,0197
30	6,2	3,7	0,5967	0,0198
54	4,8	5,1	1,082	0,0198
92	3,5	6,4	1,828	0,0198
115	3	6,9	2,300	0,0198
187	2,1	7,8	3,714	0,0198

Moyenne K trans = 0,0107.

*Saponification du paranitrobenzoate
du 3-méthylcyclopentanol cis (d + 1) F. = 71° à t. = 23°.*

t minutes	cm ³ acide N/50	(V _o - V)	$\frac{V_o - V}{V}$	$K = \frac{t}{V} \frac{V_o - V}{V}$
0	9,9			
5	9,3	0,6	0,0645	(0,0129)
11	8,6	1,3	0,1511	0,0138
22	7,6	2,3	0,3028	0,0137
35	6,7	3,2	0,4776	0,0137
55	5,6	4,3	0,7878	0,0139
81	4,7	5,2	1,108	0,0138
120	3,7	6,2	1,675	0,0139
193	2,7	7,2	2,666	0,0138

Moyenne K cis = 0,01378.

$$\text{Rapport des vitesses : } \frac{K \text{ trans}}{K \text{ cis}} = \frac{0,0197}{0,0138} = 1,42$$

Ces résultats montrent que les alcools régénérés des paranitrobenzoates F. = 37° et F. = 71° sont vraisemblablement les isomères cis alors que les alcools correspondant aux paranitrobenzoates F. = 41° et F. = 44° sont les isomères trans puisque dans le premier cas, les constantes de vitesse de saponification sont nettement plus faibles.

Nous remarquons d'autre part que ces paranitrobenzoates se saponifient rapidement même à la température ordinaire et en présence de solution basique très diluée. L'empêchement stérique est en effet très faible, les groupements CH₃- et OH étant le plus loin possible l'un de l'autre. Nous aurons l'occasion d'étudier d'autres cas d'empêchement stérique très importants et l'étude ci-dessus nous fournira un précieux terme de comparaison.

Nous constatons :

Les points d'ébullition des dérivés cis sont plus faibles que ceux des dérivés trans correspondants.

Les densités des isomères cis, inférieures aux densités des isomères trans n'obéissent pas à la règle d'Auwers. Les indices de réfraction plus faibles pour les dérivés cis constituent également une exception à cette règle. Ces deux faits sont constatés aussi bien dans le cas des corps actifs que des inactifs et des acétates.

Ils ne peuvent donc être imputés à une mauvaise purification des produits, mais ils constituent bien une dérogation à la règle de von Auwers. La réfraction moléculaire suivant les cas, vérifiée ou non cette règle.

Les viscosités présentent des différences assez faibles mais suffisamment appréciables.

La tension superficielle est la même pour les isomères *cis* et *trans*, actifs et inactifs : ceci concorde avec le fait que la tension superficielle n'étant vraisemblablement pas une propriété physique dirigée ne doit dépendre ni de l'isomérisie *cis-trans* (1), ni de l'isomérisie optique.

Le pouvoir rotatoire des alcools et de leurs dérivés liquides est de signe inverse du pouvoir rotatoire de la cétone dont ils proviennent ; d'autre part leurs dérivés cristallisés mis en solution ont une rotation de même sens que celle de la cétone initiale.

Les points de fusion des dérivés *cis* actifs sont toujours inférieurs au points de fusion des isomères *trans* correspondants.

Les composés racémiques présentent le phénomène inverse.

En conclusion : Les différences constatées entre les 3-méthylcyclopentanols *cis* et leurs isomères *trans* sont nettes, mais faibles. Les substituants sont en effet séparés dans la molécule par le maximum de distance, leur influence réciproque devient minimum et par suite la variation de cette influence avec le changement de structure.

Ces différences sont dans l'ensemble plus marquées dans le cas des acétates où l'importance du groupement oxhydryle est augmentée et donc son influence sur le radical méthyle ; dans le cas des dérivés cristallisés elles deviennent telles qu'elles permettent une bonne séparation pratiquement impossible à réaliser sur les alcools eux-mêmes.

**N° 160. — Camphorone et pulégénone.
Produits d'hydrogénation et leur structure ;
par M. Raymond CALAS (1^{er} mémoire).**

(25.4.1939.)

En vue d'étudier l'hydrogénation de la camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone et de son isomère de position la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ_4 -cyclopenténone, nous avons été amené à préparer une quantité importante de ces produits. Ils ont été obtenus par décomposition thermique du camphorate (*d*) de thorium qui donne naissance à un mélange de 2-méthyl-cyclopentanone racémique, de camphorone racémique et de pulégénone très légèrement active ($[\alpha]_{5461} = +0,73$).

Nous avons entrepris une étude systématique de l'hydrogénation de la camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone et de son isomère de position la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ_4 -cyclopenténone.

(1) M^{lle} CAUQUIL, Thèse, Montpellier 1926, page 107.

Ces deux corps peuvent théoriquement fixer soit une, soit deux molécules d'hydrogène, pour donner divers groupes d'isomères comme il est montré ci-dessous.

1. Fixation d'une molécule d'hydrogène.

a) *Sur la fonction cétone.* — Par hydrogénation de sa fonction cétone, la camphorone peut donner deux alcools non saturés ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanols *cis* et *trans*; de même deux alcools non saturés ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ_4 -cyclopenténols *cis* et *trans* correspondent à la pulégénone.

b) *Sur la double liaison.* — Si la molécule d'hydrogène se porte sur la liaison éthylique on peut obtenir deux cétones ou 2-méthyl-5-isopropylcyclopentanones *cis* et *trans* encore appelées dihydrocamphorones, aussi bien à partir de la camphorone que de la pulégénone.

2. Fixation de deux molécules d'hydrogène.

Par fixation de deux molécules d'hydrogène sur la camphorone ou la pulégénone, quatre alcools isomères peuvent théoriquement être préparés : ce sont les dihydrocamphorols ou 2-méthyl-5-isopropylcyclopentanols, *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis*, *trans-trans*, en supposant, pour les deux derniers composés, que la position de l'oxhydrile est définie par rapport au radical méthyle.

Parmi ces dérivés ont été signalés : un alcool non saturé, une dihydrocamphorone, un dihydrocamphorol.

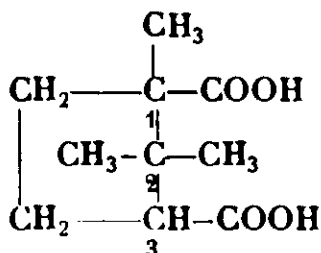
Nous allons exposer nos résultats en décrivant les corps que nous avons obtenus, la manière dont nous les avons préparés, ainsi que les moyens qui nous ont permis de déterminer leur structure.

Notre étude sera ainsi divisée :

- I. — Camphorone et pulégénone. Obtention, étude.
- II. — Hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone.
- III. — Hydrogénation des dihydrocamphorones *cis* et *trans*.
- IV. — Transposition de la dihydrocamphorone *trans* en son isomère *cis*.
- V. — Déshydratation des dihydrocamphorols obtenus, structure de la cétone correspondante.

Camphorone et pulégénone. Obtention, étude.

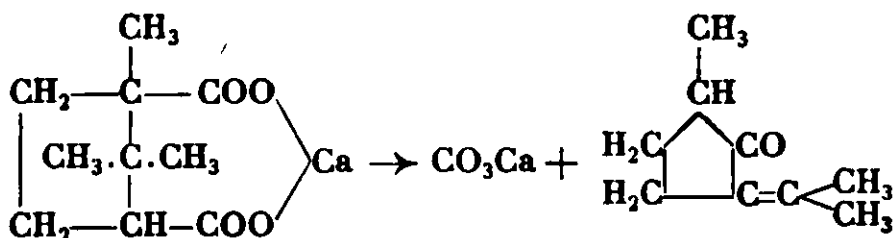
La camphorone a été généralement préparée à partir de l'acide camphorique (*d*) ou 1.2.2-triméthylcyclopentane-1.3-dicarbo-
nique (*d*) :



Ce composé est obtenu par action de l'acide nitrique sur le camphre (*d*). Jungfleisch (1) a donné ses propriétés physiques :

$T = 187^{\circ}$, $[\alpha]_{D}^{20} = +47^{\circ},76$ dans l'alcool absolu ($c = 16,929$ g. pour 43,35 g. d'alcool),
 $[\alpha]_{D}^{20} = +50^{\circ},82$ dans l'acétone ($c = 7,829$ g. pour 15,435 g. d'acétone).

Gerhardt et Liés-Bodart (2) ont étudié la décomposition de son sel de calcium par la chaleur : le départ de carbonate de calcium s'effectue normalement et il est accompagné d'un réarrangement moléculaire qui conduit finalement à la camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone.



Wallach (3) a indiqué qu'on obtenait en outre de la 2-méthylcyclopentanone, en proportions variables suivant les conditions expérimentales : si l'on opère sur un camphorate de calcium soigneusement desséché, il se forme très peu de cette cétone, alors qu'un sel mal desséché en fournit des quantités importantes. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrolyse de la camphorone donne de la 2-méthylcyclopentanone, comme l'ont montré Wallach et Collmann (4). Plus tard Kijner (5) signale la formation de la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ^4 -cyclopenténone.

De toute manière les rendements en camphorone sont assez mauvais (44 0/0 au maximum); d'autre part, aucun auteur n'indique si les composés obtenus au cours de cette décomposition sont actifs ou racémiques. Nous avons pensé qu'il serait intéressant de remplacer le camphorate (*d*) de calcium par le camphorate (*d*) de thorium; en effet Ruzicka et Brügger (6) ont montré qu'en général les sels de thorium des diacides se décomposaient à une température plus basse et donnaient de meilleurs rendements en cétone que les sels de calcium; nous pensions ainsi améliorer le rendement et obtenir des produits doués d'une certaine activité optique.

1. Préparation du camphorate (*d*) de thorium.

L'acide camphorique est neutralisé par une solution de soude en présence de phénolphtaléine; on ajoute ensuite une solution neutre

(1) JUNGFLEISCH, *C. R.*, 1890, 110, 791.

(2) GERHARDT et LIÉS-BODART, *Ann. Chem.*, 1878, 72, 293.

(3) WALLACH, *Ann. Chem.*, 1903, 327, 125 à 157.

(4) WALLACH et COLLMANN, *Ann. Chem.*, 1904, 331, 322.

(5) KIJSER, *J. Soc. phys. Chim. Russe*, 1912, 44, 849 à 865.

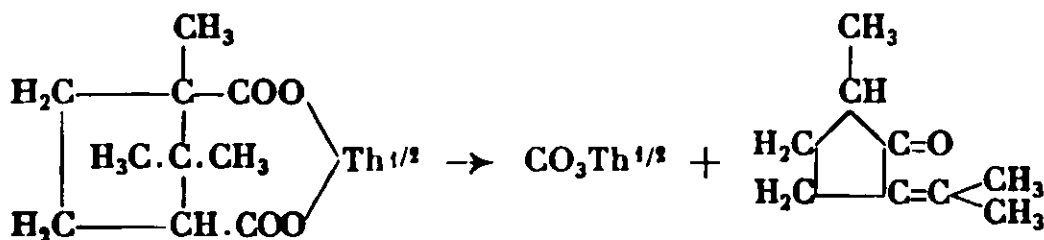
(6) RUZICKA et BRÜGGER, *Helv. Chem. Acta*, 1926, 9, 339 et 499.

de chlorure de thorium jusqu'à ce qu'une prise d'essai filtrée ne précipite plus par addition de ce sel.

Le camphorate de thorium est essoré et lavé à l'eau jusqu'à élimination complète des chlorures, mis à l'étuve à 110° pendant quelques heures, pulvérisé et séché à nouveau jusqu'à poids constant.

2. Décomposition du camphorate (*d*) de thorium.

On introduit 200 g. de camphorate (*d*) de thorium dans un tube de verre pyrex (5 cm. de diamètre, 1 mètre de long) que l'on porte dans un four électrique préalablement chauffé à 250° pour éviter le plus possible la sublimation de l'anhydride camphorique, et on fait le vide. On élève la température; à 300° la décomposition commence et se poursuit jusque vers 400°.



Dans l'appareil condenseur on recueille un produit fortement coloré qui est traité par l'éther, lavé avec une solution de bicarbonate de sodium, séché sur le sulfate de sodium anhydre. Après distillation de l'éther il reste un liquide jaune possédant une légère activité optique: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0,13$. 2500 g. d'acide camphorique ont donné 1090 g. de ce produit, ce qui, calculé en camphorone, constitue un rendement de 63 0/0.

3. Fractionnement du produit brut $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0,13$.

On distille au vide, avec une colonne à billes très sélective surmontée d'un séparateur de Vigreux, en suivant au polarimètre le pouvoir rotatoire des produits de fractionnement.

Une série de distillations donne finalement :

5 0/0 de produit $\text{Eb}_{15} = 38-40^\circ$, inactif sur la lumière polarisée ;

17 0/0 de produit $\text{Eb}_{15} = 76^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +0,73$;

65 0/0 de produit $\text{Eb}_{15} = 85^\circ$, inactif sur la lumière polarisée ;

10 0/0 environ de produits intermédiaires ou de queues de distillation non séparables.

Le corps $\text{Eb}_{15} = 38-40^\circ$ est la 2-méthylcyclopentanone, semicarbazone $\text{F.} = 184^\circ$ déjà mise en évidence par Wallach dans les produits de décomposition du camphorate (*d*) de calcium (7). Elle est racémique.

Le composé $\text{Eb}_{15} = 76^\circ$ est la pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ_4 -cyclopenténone, semicarbazone $\text{F.} = 184^\circ$, qui se forme également, comme l'a montré Kijner (8), à partir du sel de calcium. La pulégénone obtenue par nous présente une légère activité optique

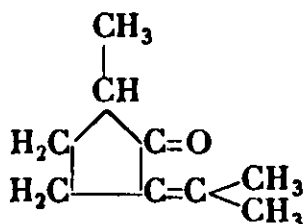
(7) WALLACH, *Ann. Chem.*, 1903, 327, 125-157.

(8) KIJNER, *J. Soc. phys. Chim. Russe*, 1912, 144, 849-865.

mais, étant donné le pouvoir rotatoire en général élevé des composés de cette série, on peut penser qu'elle a été à peu près entièrement racémisée.

La camphorone $Eb_{15} = 85^{\circ}$, semicarbazone $F. = 197^{\circ}$, est rigoureusement inactive. A partir de l'acide camphorique (*d*), on l'obtient ainsi avec un rendement de 41 0/0, analogue à celui trouvé par Wallach (7) dans la décomposition du sel de calcium. Mais cet auteur prépare un produit $Eb_{760} = 198-203^{\circ}$, incomplètement purifié; il semble donc que le camphorate de thorium permet d'avoir un rendement légèrement meilleur en camphorone pure.

4. Camphorone ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanone.



La formule de la camphorone a été longuement discutée par Koenigs et Eppens (9), Semmler (10), Kerp et Muller (11), Harries et Matfus (12); c'est le travail de Bouveault (13) qui a établi définitivement la constitution de ce corps: en effet, cet auteur a pu obtenir la camphorone par condensation de la 2-méthylcyclopentanone avec l'acétone en présence d'éthylate de sodium. L'opération inverse a été réalisée par Wallach et Collmann comme nous l'avons indiqué précédemment.

La camphorone, issue de la décomposition du camphorate de thorium, est un liquide jaune d'or pouvant être obtenu incolore par une longue série de distillations dans un vide assez poussé ou plus facilement par passage à l'état de semicarbazone. Elle possède une odeur mentholée assez pénétrante: régénérée de sa semicarbazone $F = 197^{\circ}$, elle présente les propriétés suivantes:

$$Eb_{15} = 85^{\circ} \quad d_{20}^{20} = 0,9325 \quad d_4^{20} = 0,9308 \quad n_{D,5893}^{20} = 1,48084 \quad n_{D,4358}^{20} = 1,49684$$

$$\text{Dispersion spécifique } \frac{\Delta n}{D} = 193 \times 10^{-4}$$

R.M. trouvée = 42,18; calculée pour $C_{15}H_{18}O = 41,31$

Viscosité $\eta_{25} = 1,831$ centipoises.

Tension superficielle $\gamma_{25} = 34$ dynes/cm.

Parachor trouvée = 363 calculée pour $C_{15}H_{18} = 357$.

Propriétés indiquées par divers auteurs:

	Ebullition	Densités	Indices
Bouveault	$Eb_{10} = 82-83^{\circ}$	$d_4^{20} = 0,9163$	
Wallach	$Eb_{760} = 199-200^{\circ}$	$d_{20}^{20} = 0,933$ $d_{12} = 0,9930$	$n_{D,5893}^{20} = 1,4807$

(9) KOENIGS et EPPENS, *Ber.*, 1892, **25**, 260 et 810.

(10) SEMMLER, *Ber.*, 1892, **25**, 3513.

(11) KERP et MULLER, *Ann. Chem.*, 1896, **290**, 207.

(12) HARRIES et MATFUS, *Ber.*, 1899, **32**, 1343.

(13) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1900, **23**, 160.

Action de la semicarbazide sur la camphorone.

Wallach et Collmann (14) indiquent que l'action de la semicarbazide sur la camphorone donne naissance à un mélange de deux produits : l'un, F. = 197°, qui est la semicarbazone de la camphorone, l'autre, F. = 134°, qu'ils démontrent être l'acétate d'une base formée par addition d'une molécule de semicarbazide à cette semicarbazone.

Nous avons repris cette étude en montrant qu'on pouvait obtenir, suivant les conditions expérimentales, soit l'un soit l'autre de ces composés :

1° Obtention de la semicarbazone F. = 197°.

On chauffe au reflux, en milieu alcoolique :

Camphorone.....	4 g.
Chlorhydrate de semicarbazide.....	4 g.
Acétate de sodium cristallisé.....	4 g.

et on a soia d'ajouter une quantité de soude alcoolique N/10 suffisante pour que le milieu soit basique en présence de phénolphthaléine.

Au bout de quatre à cinq heures on refroidit et on ajoute de l'eau qui précipite la semicarbazone, F. = 197° après cristallisation dans l'alcool absolu. Son hydrolyse en présence d'acide sulfurique étendu régénère la camphorone Eb₁₅ = 85°.

2° Obtention du produit F. 134°.

On chauffe au reflux, en milieu alcoolique, pendant 4 heures :

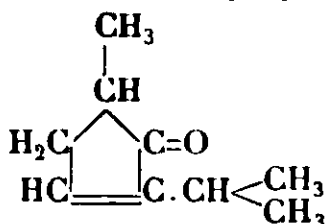
Camphorone.....	4 g.
Chlorhydrate de semicarbazide.....	8 g.
Acétate de sodium cristallisé.....	8 g.
Acide acétique cristallisable.....	1 cm ³

En précipitant par l'eau on obtient uniquement, après cristallisation dans l'alcool absolu, l'acétate F. = 134° du composé d'addition donné par la semicarbazone de la camphorone et la semicarbazide.

3° Passage de la semicarbazone du produit F. = 134°.

En milieu alcoolique la semicarbazone de la camphorone, additionnée d'un poids équivalent de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium ainsi que d'une petite quantité d'acide acétique, donne, après un chauffage de quelques heures, le dérivé F. 134°.

5. Pulégénone ou 2-méthyl-5-isopropyl- Δ_4 -cyclopenténone.



Wallach (15), ayant préparé l'acide pulégénique à partir de la pulégone naturelle, obtient, par chauffage de cet acide, le pulégène ou 1-méthyl-3-isopropyl-Δ₂-cyclopentène dont le nitrosochlorure, en présence de méthylate de sodium et d'alcool méthylique, se transforme en oxime d'où l'on retire la pulégénone. Il établit sa constitution, montrant d'autre part que son oxydation permanganique conduit à l'acide isobutyrique.

Kijner a signalé sa présence dans la camphorone du camphorate (d) de calcium; nous avons montré qu'elle constituait environ 11 0/0 des produits de décomposition du camphorate (d) de thorium.

Etude physico-chimique.

La pulégénone obtenue par distillation est un liquide jaune clair d'odeur nettement différente de celle de la camphorone. Régénérée de sa semicarbazone F. 184°, elle est incolore et présente les propriétés suivantes ;

Eb₇₆₄ = 190-191° Eb₄₅ = 76° $d_{20}^{20} = 0,9146$ $d_4^{25} = 0,9130$ $n_{D,20}^{20} = 1,45916$ $n_{D,25}^{20} = 1,47125$

Dispersion spécifique $\frac{\Delta n}{D} = 132 \times 10^{-6}$

R.M. trouvée = 41,83; R.M. calculée pour C₉H₁₄O = 41,31

Viscosité : $\eta_{25} = 1,515$ centipoises.

Tension superficielle : $\gamma_{20} = 3^4$ dynes/cm.

Parachor trouvé = 363 calculé pour C₉H₁₄O = 357

Pouvoirs rotatoires et dispersion :

mol. = 1 dm.

$t = 20^\circ$

$\alpha_{2448} = +0^\circ,52$
 $\alpha_{2780} = +0^\circ,55$
 $\alpha_{3461} = +0^\circ,67$
 $\alpha_{4338} = +1^\circ,40$

$[\alpha]_{2448} = +0^\circ,56$
 $[\alpha]_{2780} = +0^\circ,60$
 $[\alpha]_{3461} = +0^\circ,73$
 $[\alpha]_{4338} = +1^\circ,53$

$\frac{[\alpha]_{3461}}{[\alpha]_{2780}} = 1,21$

$\frac{[\alpha]_{4338}}{[\alpha]_{3461}} = 2,00$

L'analyse organique élémentaire de ce composé nous a donné les résultats suivants :

C 0/0 trouvé : 77,80, calculé pour C₉H₁₄O : 78,26
 H 0/0 — : 10,23, — — — : 10,14

Semicarbazone de la pulégénone.

Le chlorhydrate de semicarbazide réagit assez difficilement sur cette cétone. Nous avons chauffé en milieu alcoolique pendant quatre heures :

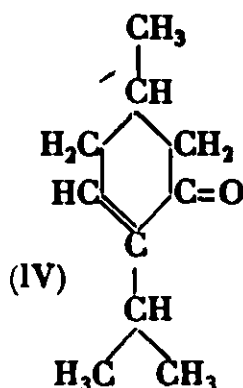
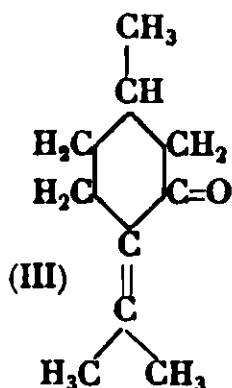
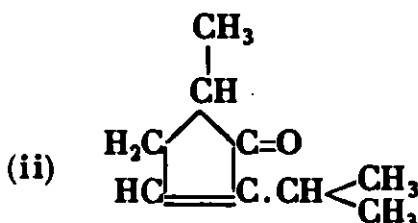
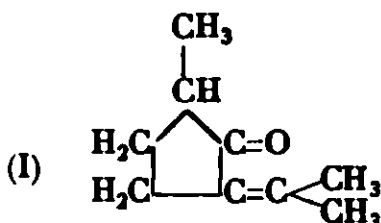
Pulégénone.....	32 g.
Chlorhydrate de semicarbazide.....	32 g.
Acétate de sodium cristallisé.....	32 g.

La semicarbazone est précipitée par l'eau et, après cristallisation dans l'alcool absolu, elle fond à 184°; son hydrolyse en présence d'acide sulfurique à 15 0/0 régénère la pulégénone.

6. Camphorone et pulégénone.

Comparaison avec leurs homologues supérieurs.

La camphorone (I) et la pulégénone (II) possèdent deux doubles liaisons conjuguées mais dans un cas la fonction éthylénique est nucléaire, dans l'autre cas elle est intranucléaire. Cette forme d'isomérisie se retrouve chez la pulégone (III) ou 8-méthyl-6-isopropylidèncyclohexanone et la menthénone (IV) ou 8-méthyl-6-isopropyl- Δ_5 -cyclohexénone.



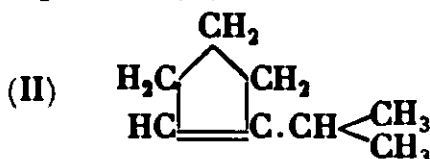
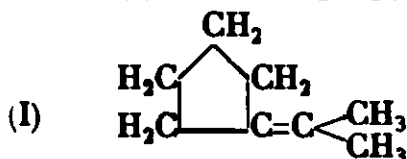
Dans le tableau ci-après nous avons indiqué les principales constantes de ces corps en donnant pour la menthénone les propriétés déterminées par Tschugajew (16).

	Ebullition	Densité	Indice	R. M. trouvée	R. M. calculée	différence
Camphorone	Eb ₁₅ = 85°	d ₂₀ ²⁰ = 0,9308	n _D ²⁰ ₅₉₃ = 1,48084	42,18	41,31	+ 0,87
Pulégénone	Rb ₁₀ = 76°	d ₂₀ ²⁰ = 0,9130	n _D ²⁰ ₅₉₃ = 1,45916	41,33	41,31	+ 0,02
Pulégone	Eb ₁₀₀ = 217°	d ₂₀ ²⁰ = 0,0305	n _D ²⁰ ₅₉₃ = 1,48123			
Menthénone	Eb ₁₀₀ = 212°	d ₂₀ ²⁰ = 0,9158	n _D ²⁰ ₅₉₃ = 1,47309			

En examinant ces propriétés nous constatons :

1° Les constantes de la pulégénone ont des valeurs plus faibles que celles de la camphorone. Les différences sont dans le même sens pour leurs homologues supérieurs.

2° Nous avons trouvé dans la littérature deux carbures présentant une isomérisie du même ordre que celle de la camphorone et de la pulégénone pour la fonction éthylénique : l'isopropylidèncyclopentane (I) et le 1-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène (H) :



(16) TSCHUGAJEW, *J. Soc. Chim. Russe*, 1904, 35, 1152.

dont les propriétés sont les suivantes :

	d_{20}^{20}	$n_{D,20}^{20}$	R.M. trouvée	R.M. calculée	Différence
Isopropylidénecyclopentane	0,8170	1,4581	36,74	36,47	+ 0,27
1-Isopropyl-Δ 1-cyclopentène	0,8141	1,4506	36,29	36,47	- 0,18

Nous remarquons qu'il y a exaltation de la réfraction moléculaire pour le carbure possédant une double liaison nucléaire ; ceci nous permet d'expliquer dans une certaine mesure les différences observées entre les réfractions moléculaires de la camphorone et de la pulégénone : la fonction cétone amène dans les deux cas une exaltation due à l'apparition de deux doubles liaisons conjuguées ; ce fait sera évidemment beaucoup plus net pour la camphorone puisque le carbure cyclénique correspondant présente lui-même une exaltation assez marquée.

3° Les spectres Raman de la camphorone et de la pulégénone possèdent des différences considérables. Ils seront étudiés dans un mémoire ultérieur.

N° 161. — Camphorone et pulégénone. Produit d'hydrogénation et leur structure. — 2° Mémoire : Hydrogénation au sodium en présence d'éther aqueux ou d'alcool absolu ; par M. Raymond CALAS.

(25.4.1939.)

Nous indiquons dans ce mémoire les résultats obtenus en hydrogénant la camphorone et la pulégénone par le sodium en milieu éthero-aqueux. Kerp avait cru obtenir dans cette opération un alcool non saturé $C_{10}H_{16}O$ ou camphorol ; nous avons constaté qu'il n'en était pas ainsi : il y a formation de deux alcools saturés ou dihydrocamphorols, $C_{10}H_{18}O$, stéréoisomères cis et trans, correspondant à une même cétone $C_{10}H_{16}O$. A partir de la pulégénone, les résultats sont identiques.

Par hydrogénation au sodium en présence d'alcool absolu, il se forme également un mélange des deux mêmes dihydrocamphorols, mais dans des proportions différentes.

A. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉNONE PAR LE SODIUM EN MILIEU ÉTHÉRO-AQUEUX.

I

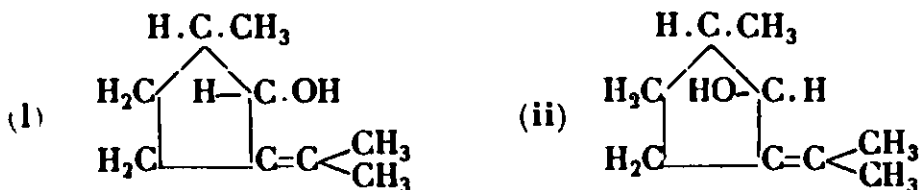
Hydrogénation de la camphorone (1).

En hydrogénant la camphorone par le sodium en milieu éthero-aqueux, Kerp (2) croit obtenir un alcool non saturé répondant à la

(1) R. CALAS, *C. R.*, 1937, 204, 984.

(2) KERP, *Ann. Chem.*, 1896, 290, 143.

formule $C_9H_{18}O$ ou 2-méthyl-5-isopropylidèncyclopentanol qu'il nomme camphorol. Cet alcool peut exister sous deux formes stéréoisomères cis (I) et trans (II).



Plusieurs auteurs ont pratiqué la réduction de la camphorone en utilisant des modes d'hydrogénation divers et n'ont jamais obtenu d'alcool non saturé mais toujours soit une cétone saturée $C_9H_{16}O$, soit un alcool saturé $C_9H_{18}O$. Le procédé de Kerp paraissait donc être le seul qui permette de conserver la liaison éthylnique ; nous avons repris cette expérience dans l'espoir d'obtenir un mélange des deux camphorols cis (I) et trans (II) que nous pensions essayer de séparer.

1. Hydrogénation.

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux on introduit :

Camphorone	35 g.
Ether.....	800 cm,
Solution saturée de bicarbonate de sodium...	1500 cm,

et on ajoute par petites portions 37 g. de sodium (trois fois la quantité calculée). On fait ensuite une extraction à l'éther, sèche sur le sulfate de sodium, distille l'éther au bain-marie. Il reste 34 g. de résidu qui, fractionné au vide, donne :

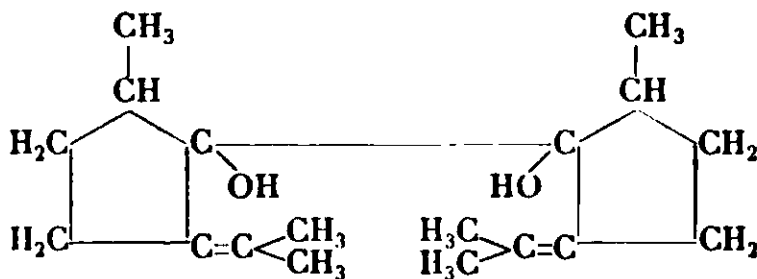
- 1° 2 g. de produits $Eb_{14} < 80^\circ$.
- 2° 15° d'un produit $Eb_{14} = 81-82^\circ$.
- 3° 4 g. d'un produit $Eb_{14} = 84^\circ$.
- 4° 13 g. d'un résidu qui se prend en masse par refroidissement.

On examine ces diverses fractions :

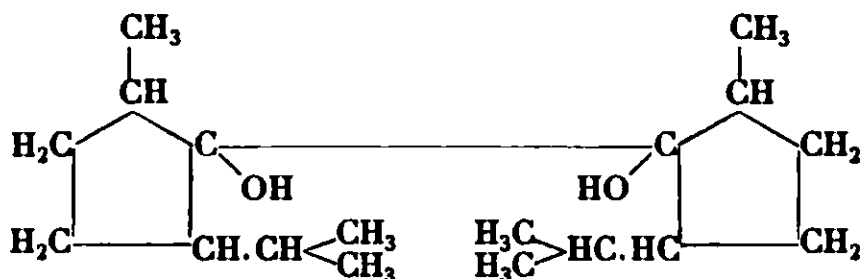
a) La fraction $Eb_{14} : 81-82^\circ$ est constituée par un produit possédant une fonction alcool ; c'est lui que nous étudierons particulièrement, en le faisant passer sous la forme de dérivé cristallisé.

b) La fraction $Eb_{14} : 84^\circ$ est presque uniquement de la camphorone non hydrogénée ; elle permet en effet de préparer une semicarbazone F. 197° qui est celle de cette cétone.

c) Le composé solide est dissous dans l'éther de pétrole et donne des cristaux blancs F. $182-183^\circ$. C'est une pinacone qui, d'après Kerp, répond à la formule brute $C_{18}H_{30}O_2$, et aurait donc la constitution suivante :



Nous effectuons une analyse élémentaire du composé purifié et nous trouvons une proportion de 76,54 0/0 de carbone et de 12,15 0/0 d'hydrogène, ce qui donne une formule brute de $C_{18}H_{34}O_2$ et non $C_{18}H_{30}O_2$. La pinacone formée n'a donc pas la constitution indiquée par Kerp; elle est saturée et sa formule développée est la suivante :



2. Etude du produit Eb_{14} : 81-82°.

Afin de voir s'il est constitué par un alcool pur ou un mélange, nous essayons de préparer un dérivé cristallisé.

a) *Paranitrobenzoate*.

On met en présence :

Produit Eb_{14} = 81-82°	14 g.
Chlorure de paranitrobenzoyle	20 g.
Pyridine fraîchement distillée	20 g.
Benzène séché sur sodium	150 cm ³

Après extraction convenable, on sépare une dizaine de grammes d'un produit pâteux qu'on dissout dans l'alcool éthylique. Par évaporation, il se dépose d'abord en petite quantité de belles aiguilles jaune clair que l'on sépare et qui fondent à 71°; il apparaît ensuite un produit pâteux extrêmement soluble dans tous les solvants organiques qu'on ne peut faire cristalliser, ce qui nous porte à croire que nous avons affaire à un mélange. Aussi essayons-nous de préparer un autre dérivé cristallisé.

b) *Phtalate acide*.

On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux :

Produit Eb_{14} = 81-82°	28 g.
Anhydride phtalique	17 g.
Pyridine fraîchement distillée	13 g.

On chauffe six heures au bain d'huile entre 120° et 130° et on extrait suivant la technique habituelle. Le produit d'extraction est traité par l'éther de pétrole chaud; on sépare ainsi l'acide phtalique en excès qui est à peu près insoluble dans ce solvant.

La solution laisse déposer un composé blanc fusible aux environs de 80° qui est repris par l'éther de pétrole additionné d'une petite quantité d'éther ordinaire et, après une série de cristallisations, on obtient :

1° 7 g. d'an sel fusible à 114°, le moins soluble, cristallisé en beaux rhomboèdres réfringents :

2° 14 g. d'un sel F. 84°, nettement plus soluble, se présentant sous la forme de micro-cristaux blancs.

3. Saponification des phtalates acides.

La saponification de ces dérivés ne se fait qu'en présence de liqueur alcaline suffisamment concentrée ; nous avons utilisé une solution de potasse à 15 0/0 qui nous a permis d'obtenir les deux alcools correspondant aux phtalates acides F. 114° et F. 84°.

Indiquons tout de suite qu'aucun de ces alcools ne correspond à la formule $C_9H_{16}O$ attribuée par Kerp et Muller au produit d'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'éther aqueux. Ce sont des composés saturés, répondant à la formule $C_9H_{18}O$; en effet :

1° Les analyses de leurs dérivés (phtalate acide et paranitrobenzoate) sont en accord avec la formule $C_9H_{18}O$.

2° Les deux alcools ne fixent pas le brome ; on le vérifie en les dissolvant dans le chloroforme et en ajoutant goutte à goutte une solution chloroformique de brome ; celle-ci n'est pas décolorée, alors que, dans les mêmes conditions, la camphorone amène une décoloration.

3° La réfraction moléculaire trouvée pour ces deux corps est en bien meilleur accord avec la formule $C_9H_{18}O$ qu'avec la formule $C_9H_{16}O$.

4° Le spectre Raman de ces alcools, qui sera étudié ultérieurement ne présente point la raie caractéristique de la liaison éthylénique dans la région des fréquences 1600 cm^{-1} .

5° Leur oxydation chromique ne conduit pas à la camphorone mais à la dihydrocamphorone $C_9H_{16}O$, semicarbazone F. 198°.

4. Etude de ces alcools.

A. Dihydrocamphorol retiré du phtalate acide F. 114°.

C'est un liquide incolore, très visqueux, d'odeur faible assez agréable, dont les constantes physiques seront indiquées plus loin, comparativement à celles de son isomère. Nous étudierons seulement ici ses dérivés cristallisés et son oxydation chromique.

Dérivés cristallisés. — a) Phtalate acide.

Ce composé a été préparé à partir du dihydrocamphorol régénéré lui-même du phtalate acide F. 114° afin d'examiner si la saponification n'amène pas une isomérisation de l'alcool. Nous avons obtenu ainsi un sel F. 114° après cristallisation dans l'éther de pétrole absolu, dont nous avons fait l'analyse en dosant son acidité libre en présence de phénolphthaléine, à froid, avec de la soude N/20.

théorie	0 g. 230
trouvé pour $C_9H_{18}O_4$ (Phtalate acide du dihydrocamphorol $C_9H_{18}O$).	0 g. 232

b) *Paranitrobenzoate.*

Ce dérivé a été préparé à partir du dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide F. 114°. Il est constitué par de belles aiguilles jaune clair, fondant à 71° après cristallisation dans l'alcool méthylique.

Dosage N (Dumas)

N 0/0	trouvé.....	4,79
	calculé pour $C_{16}H_{21}O_4N$ (P. N. B. du dihydrocamphorol $C_9H_{16}O$).....	4,81

Oxydation chromique. — On chauffe au bain-marie :

Dihydrocamphorol..... 2 g. Anhydride chromique..... 2 g.

en solution acétique. On étend d'eau, extrait à l'éther et on prépare la semicarbazone du produit d'extraction ; après cristallisation dans l'alcool méthylique, elle fond à 198° (201° en tube scellé) et ses analyses indiquent bien qu'elle correspond à une dihydrocamphorone $C_9H_{16}O$.

B. *Dihydrocamphorol retiré du phtalate acide F. 84°.*

C'est un liquide dont l'aspect et l'odeur sont sensiblement identiques à ceux du précédent. Comme pour ce dernier nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés cristallisés et son oxydation chromique.

Dérivés cristallisés. — a) *Phtalate acide.*

Par action de l'anhydride phtalique sur le dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide F. 84° on repasse à ce même sel ; il n'y a donc pas eu isomérisation au cours de la saponification. Un dosage acidimétrique, effectué dans les mêmes conditions que précédemment, donne les résultats suivants :

théorie.....	0 g. 2630
trouvé pour $C_{17}H_{22}O_4$ (phtalate acide dihydrocamphorol $C_9H_{16}O$)....	0 g. 2630

b) *Paranitrobenzoate.*

Par action du chlorure de paranitrobenzoyle sur le produit brut d'hydrogénation, nous avons vu qu'on obtenait un composé qui, par cristallisation dans l'alcool méthylique, donnait d'une part un paranitrobenzoate F. 71°, étudié précédemment, d'autre part une masse pâteuse très soluble qui ne pouvait être obtenue à l'état cristallisé. Nous avons émis l'hypothèse que cette masse était constituée par un mélange de sels.

Nous avons préparé le paranitrobenzoate du dihydrocamphorol régénéré du phtalate acide F. 84°. Après cristallisation dans l'alcool méthylique il se présente sous la forme de micro-cristaux fusibles à 58° et extrêmement solubles dans tous les solvants orga-

niques; ceci explique qu'on n'ait pu l'obtenir à l'état de pureté à partir de l'alcool brut.

Dosage N (Dumas)

N 0/0 trouvé	4,80
calculé pour $C_{16}H_{24}O_4N$ (P. N. B. du dihydrocamphorol $C_9H_{16}O$)...	4,81

Oxydation chromique. — On chauffe au bain-marie :

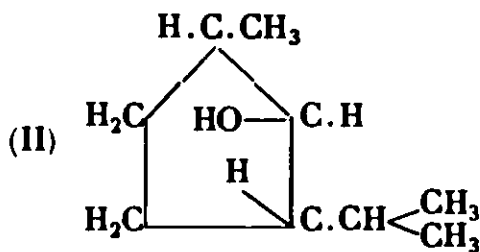
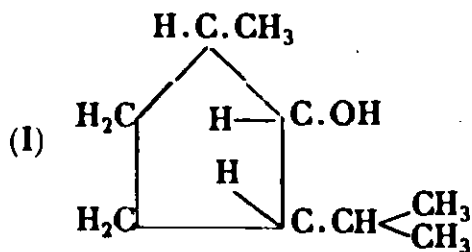
Dihydrocamphorol... 2 g. Anhydride chromique... 2 g.

en solution acétique. On extrait la cétone dont on prépare la semicarbazone qui, après cristallisation dans l'alcool éthylique, fond à 198° (201° en tube scellé); c'est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone identique à celle obtenue par oxydation de l'alcool isomère.

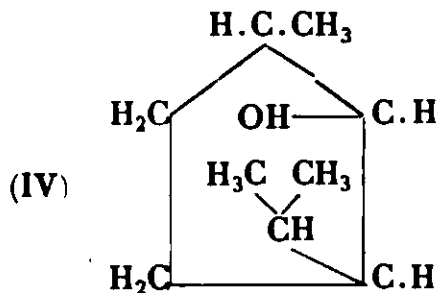
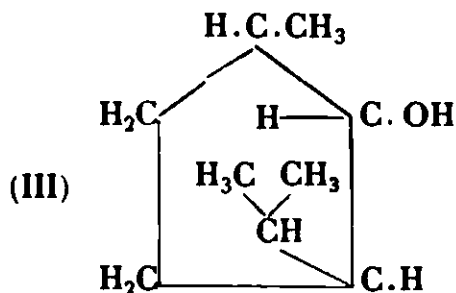
5. Propriétés et structure des dihydrocamphorols obtenus.

Ces deux isomères donnent par oxydation une même cétone; ils ne diffèrent donc que par la position de l'oxhydrile.

La dihydrocamphorone peut exister sous deux formes stéréoisomères cis et trans suivant que les radicaux méthyle et isopropyle sont d'un même côté ou de part et d'autre du plan de la molécule. Nous montrerons plus loin que la cétone considérée ici a vraisemblablement la structure cis. Dans ces conditions on peut vraiment parler d'alcools cis (I) et trans (II) suivant que l'oxhydrile est ou non du même côté que les deux autres groupements.



Il n'en serait plus ainsi pour les alcools dérivés de la dihydrocamphorone trans (III) et (IV); dans ce cas en effet, si l'oxhydrile est en position cis par rapport à l'un des substituants il est en trans par rapport à l'autre.



Afin de déterminer la position de l'oxhydrile, nous allons examiner les constantes physiques des deux dihydrocamphorols

considérés et les vitesses de saponification des phtalates acides correspondants.

a) *Constantes physiques.*

Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous; nous désignerons par dihydrocamphorol [A] l'alcool issu du phtalate acide F. 114°, par dihydrocamphorol [B] celui retiré du sel F. 84°.

	Eb ₁₅	d_{4}^{25}	n_D^{25} 5893	n_D^{25} 4358	$\frac{\Delta n}{D}$
Dihydrocamphorol [A]....	82° 3	0,8026	1,4406	1,43970	108 $\times 10^{-4}$
Dihydrocamphorol [B]....	83° 3	0,8068	1,45196	1,46168	109 $\times 10^{-4}$
	R. M. trouvée	R. M. calculée pour C ₉ H ₁₆ O	η_{25} centp.	γ_{25} dyoes/cm.	
Dihydrocamphorol [A]....	42,79	42,30	0,1347	30,4	
Dihydrocamphorol [B]....	42,75	42,30	0,1653	30,6	
	Parachor trouvé	Parachor calculé pour C ₉ H ₁₆ O			
Dihydrocamphorol [A]....	374	370			
Dihydrocamphorol [B]....	375	370			

Nous constatons :

1° Les points d'ébullition sont très voisins ; il eût donc été pratiquement impossible de séparer convenablement les alcools par distillation fractionnée.

2° Les densités et indices sont plus faibles, la réfraction moléculaire est plus forte pour le corps [A] que pour l'isomère [B]. La règle d'Auwers conférerait donc au premier la structure trans, le second étant l'isomère cis.

3° L'étude de la viscosité, plus grande pour le composé [B], lui ferait au contraire attribuer la forme trans.

4° La tension superficielle, ainsi que le parachor, sont sensiblement les mêmes ; ceci concorde avec le fait que la tension superficielle, n'étant vraisemblablement pas une propriété physique dirigée, ne doit pas dépendre de l'isomérisie cis-trans (3).

b) *Vitesse de saponification des phtalates acides*
F. 114° et F. 84°.

Après une série d'expériences la technique suivante a été adoptée :

0,145 g. de phtalate acide sont exactement neutralisés en présence de phénolphthaléine par 5 cm³ de soude N/10 ; on ajoute ensuite 5 cm³ de soude N/10 et on complète à 50 cm³ avec de l'alcool à 80°.

Cette solution est répartie par fractions de 5 cm³ dans une série de tubes que l'on scelle à la lampe et ces tubes sont portés à l'étuve à 100° ; au bout de dix minutes on fait un premier dosage avec de l'acide sulfurique N/100 et on note ce moment comme origine des temps ; on prélève ensuite chacun des tubes à des intervalles déterminés et on dose la quantité de soude libre.

(3) M^{re} G. CAUQUIL, Thèse de Sciences, Montpellier, 1926, p. 107.

La constante de vitesse de saponification est donnée par la relation :

$$K = \frac{1}{\theta} \frac{V_0 \cdot V}{V}$$

où V_0 est le volume d'acide sulfurique utilisé au temps zéro et V le volume au temps θ .

Saponification du phtalate acide du dihydrocamphorol [A]

F. 114°, à $t = 100^\circ$.

θ en heures	Cm ³ d'acide sul- furique N/100	($V_0 - V$)	$\frac{(V_0 - V)}{V}$	K
0	0,60			
1	9,53	0,03	0,00326	0,00326
2	9,50	0,10	0,01032	0,01032
12	9,00	0,60	0,06666	0,00333
22	8,60	1,00	0,1162	0,00328
37	8,00	1,60	0,2000	0,00340
55	7,40	2,20	0,2972	0,00340
88	6,60	3,00	0,4515	0,00316
115	6,00	3,60	0,6000	0,00321

K moyen = 0,00331

Saponification du phtalate acide du dihydrocamphorol [B]

F. 84°, à $t = 100^\circ$.

θ en heures	Cm ³ d'acide sul- furique N/100	($V_0 - V$)	$\frac{(V_0 - V)}{V}$	K
0	9,60			
1	9,35	0,25	0,026	(0,026)
5	8,90	0,70	0,0786	0,0157
10	8,34	1,26	0,151	0,0131
15	7,80	1,80	0,2307	0,0154
24	7,00	2,60	0,3714	0,0154
35	6,25	3,35	0,5360	0,0153
48	5,50	4,10	0,7454	0,0157
66	4,80	4,80	1	0,0151

K moyen = 0,0153

$$\text{Rapport des vitesses} \frac{K \text{ pht. ac. de [B]}}{K \text{ pht. ac. de [A]}} = 2,89 \pm 2,0$$

c) Structure de ces dihydrocamphorols.

Nous constatons que le phtalate acide de l'alcool [B] se saponifie environ trois fois plus vite que celui de son isomère [A]; d'après nos connaissances sur l'empêchement stérique il convient donc d'attribuer au premier la structure trans, au second la forme cis.

L'étude de la viscosité nous conduit aux mêmes conclusions : l'isomère [B], plus visqueux, doit être l'alcool trans.

Nous avons remarqué d'autre part que l'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'éther aqueux donnait principalement le dihydrocamphorol [B]; d'après la règle de Skita ce serait donc l'isomère trans.

Cet ensemble de résultats nous permet d'attribuer au dihydro-

camphorol [B] la forme trans, au dihydrocamphorol [A] la structure cis.

La règle d'Auwers, seule, n'est pas en accord avec ces conclusions, mais elle présente tellement d'anomalies que l'exemple ci-dessus peut être considéré comme une nouvelle exception.

Sachant que ces alcools correspondent à la dihydrocamphorone cis, leur structure est entièrement déterminée : l'alcool [A] est le dihydrocamphorol cis-cis, l'alcool [B] est son isomère cis-trans.

II

Hydrogénation de la pulégénone par le sodium et l'éther aqueux.

Wallach (4) signale que l'hydrogénation de la pulégénone par le sodium et l'éther aqueux conduit au dihydropulégénol ou dihydrocamphorol Eb₁₅ : 77-78°.

Nous avons repris cette opération de la manière indiquée pour l'hydrogénation de la camphorone. On a ainsi, à côté de la pulégénone non hydrogénée, un produit qui est ensuite combiné à l'anhydride phtalique. Le phtalate acide, fractionné par cristallisation dans l'éther de pétrole, se sépare en deux sels, l'un F. 114° (1/3) et l'autre F. 84° (2/3), identiques aux phtalates acides déjà décrits, obtenus dans les mêmes conditions à partir des produits d'hydrogénation de la camphorone.

Cette réduction nous a donné aussi la pinacone du dihydrocamphorol F. 182-183° étudiée plus haut.

B. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉNONE PAR LE SODIUM ET L'ALCOOL ABSOLU.

I

Hydrogénation de la camphorone.

Semmler (5) a réalisé l'hydrogénation de la camphorone par le sodium et l'alcool absolu ; il obtient un produit Eb₇₆₀ : 185-192°, $d_{20} = 0,899$, $n_{D_{20}}^{20} = 1,4604$ dont il a préparé l'acétate Eb₁₄ : 92-94°, $d_{20} = 0,930$, $n_{D_{20}}^{20} = 1,4320$; c'est un alcool saturé ou dihydrocamphorol, C₉H₁₈O, qui donne par oxydation la dihydrocamphorone, semicarbazone F. 198°.

Nous avons repris cette opération de la manière suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux et contenant 35 g. de camphorone et 300 cm³ d'alcool éthylique absolu, on introduit 90 g. de sodium par petites fractions en chauffant au bain-marie. On ajoute ensuite de l'alcool jusqu'à ce que tout le sodium ait disparu ; on traite par un excès d'eau et on extrait à l'éther.

Par distillation on a un produit Eb₁₄ : 80-84° sur lequel on fait

(4) WALLACH, *Ann. Chem.*, 1903, 327, 125-157.

(5) SEMMLER, *Ber.*, 1903, 35, 1022 et 1904, 37, 237.

réagir l'anhydride phtalique en présence de pyridine et on étudie la cristallisation dans l'éther de pétrole absolu du dérivé ainsi formé. On sépare deux sels en quantités différentes : l'un, dans la proportion de 1/5, fusible à 114°, l'autre, plus soluble, qui fond à 84°.

Ce sont les phtalates acides des deux dihydrocamphorols décrits précédemment ; en effet, les alcools qu'on en retire par saponification donnent les paranitrobensoates F. 71° et F. 58° déjà obtenus et sont oxydés par l'anhydride chromique en dihydrocamphorone, semicarbazone F. 198° (201° en tube scellé).

Du produit brut d'hydrogénation on retire également une quantité très faible d'un corps F. 183° après cristallisation dans l'éther de pétrole, qui est la pinacone du dihydrocamphorol étudiée plus haut.

En conclusion, la réduction de la camphorone par l'alcool absolu et le sodium donne qualitativement les mêmes résultats que l'hydrogénation au sodium et à l'éther aqueux, mais, dans le premier cas :

1° On obtient très peu de dihydrocamphorol cis : un cinquième contre un tiers dans le second cas.

2° Il ne se forme presque pas de pinacone alors que celle-ci constitue le tiers du produit d'hydrogénation par le sodium et l'éther aqueux.

II

Hydrogénation de la pulégénone.

Cette opération donne les mêmes résultats que la réduction de la camphorone effectuée dans des conditions identiques : on obtient un mélange des deux alcools stéréoisomères déjà étudiés, dont les phtalates acides F. 114° et F. 84°, sont séparés par cristallisation fractionnée dans l'éther de pétrole.

N° 162. — Camphorone et pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure. — 3° Mémoire : hydrogénation en présence de métaux catalytiques ; par M. Raymond CALAS.

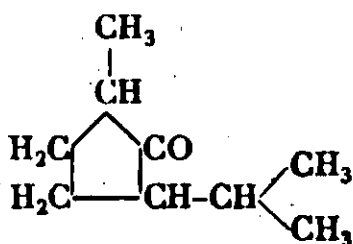
(20.4.1939.)

Nous avons vu dans un précédent mémoire que l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone par le sodium et l'éther-aqueux d'une part, le sodium et l'alcool absolu d'autre part, conduisait à un mélange de deux dihydrocamphorols $C_{15}H_{26}O$ stéréoisomères cis et trans correspondant à une même dihydrocamphorone.

En présence de métaux catalytiques, la fixation de l'hydrogène se fait d'abord sur la liaison éthylnique. Avec le nickel Raney, le stade cétone n'est pas dépassé : il se forme un mélange des deux dihydrocamphorones $C_{15}H_{26}O$ stéréoisomères cis et trans.

Nous avons étudié et comparé l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone, dans des conditions expérimentales diverses, au point de vue cinétique et au point de vue des produits obtenus.

MM. Godchot et Taboury (1) ont réalisé l'hydrogénation de la camphorone à 180° en présence de nickel, selon la méthode de Sabatier et Senderens. Une molécule d'hydrogène se fixe dans ces conditions sur la liaison éthylnique et il y a formation d'une cétonesaturée $C_9H_{16}O$ ou dihydrocamphorone, semicarbazone F. 198°.



Nous avons entrepris une étude systématique de la réduction de la camphorone et de la pulégénone en présence de divers catalyseurs : nickel préparé à partir de l'alliage Raney, noir de platine, platine-fer de Faillebin (2).

Dans chaque cas nous avons examiné tout d'abord la marche de l'opération, c'est-à-dire la vitesse de fixation de l'hydrogène suivant diverses conditions expérimentales : dilution, nature du solvant, âge du catalyseur, *pa* du milieu... Les mesures de vitesses ont été effectuées à l'aide d'un appareil permettant d'évaluer les volumes d'hydrogène absorbé en fonction du temps avec une précision de l'ordre du centimètre cube.

Nous avons étudié ensuite les produits de réduction et montré que, suivant le catalyseur et la nature du milieu, on pouvait obtenir, par fixation d'une molécule d'hydrogène, l'une ou l'autre des dihydrocamphorones *cis* et *trans* dont nous avons essayé de déterminer la structure respective.

I

Hydrogénation en présence de nickel Raney.

Depuis quelques années, le nickel catalytique préparé à partir de l'alliage Raney (nickel-aluminium à 33 0/0 de nickel) a remplacé dans la plupart des cas le catalyseur de Sabatier et Senderens obtenu par réduction de l'oxyde de nickel à 250°.

Il présente en effet sur celui-ci des multiples avantages : plus facile à préparer, il permet l'hydrogénation à froid en phase liquide, résiste mieux aux poisons généraux des catalyseurs et se conserve très facilement. L'industrie en fournit toutes les quantités demandées.

(1) GODCHOT et TABOURY, *C. R.*, 1913, 156, 471.

(2) FAILLEBIN, *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 160.

Nous avons utilisé le produit commercial ou préparé nous-même ce catalyseur à partir de l'alliage Raney.

Préparation du nickel Raney.

Nous avons suivi la technique qui nous a été indiquée par la maison Prolabo ;

Dans un ballon de cinq litres on introduit deux litres de solution de soude à 36 degrés Baumé ; on ajoute 300 g. d'alliage Raney en tournure par portions de 20 à 30 g. en attendant, pour faire une nouvelle addition, que les mousses soient suffisamment retombées (on opère sous une bonne hotte, l'hydrogène entraînant des vésicules de soude très irritantes pour les muqueuses). La durée d'addition de l'alliage est d'environ 20 minutes. On laisse encore 20 minutes au bain-marie en agitant de temps en temps. A ce moment le dégagement d'hydrogène a cessé, le nickel s'est rassemblé au fond du ballon, le liquide surnageant est limpide et incolore. On lave plusieurs fois par décantation avec de l'eau distillée, en arrêtant le lavage quand 100 cm³ d'eau décantée exigent une à deux gouttes d'acide chlorydrique pour la neutralisation en présence d'hélianthine.

Le catalyseur est alors prêt à être utilisé ; il est fortement pyrophorique, aussi le conserve-t-on sous l'eau distillée. Au moment de l'emploi on le lave plusieurs fois à l'alcool.

1. — Hydrogénation de la camphorone.

Nous avons mesuré les vitesses d'hydrogénation de la camphorone en présence de nickel Raney dans des conditions expérimentales diverses.

Dans tous les cas, la fixation de l'hydrogène se fait avec une vitesse sensiblement constante pendant les six premières minutes ; aussi donnerons-nous seulement les mesures effectuées dans cet intervalle de temps, après avoir étudié un exemple d'hydrogénation poussée jusqu'à sa limite.

a) CAMPHORONE et NICKEL EN QUANTITÉS ÉGALES (1).

1. Catalyseur préparé extemporanément, solution alcoolique, milieu neutre.

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel	3,5 g.
Alcool absolu.....	25 cm ³

(1) Nous exprimons toujours la quantité de catalyseur en poids de nickel sec.

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		5	410	10	552
1/4	15	—	430	—	553
1/2	35	1/2	450	1/2	554
—	55	—	465	—	555
1	75	6	480	11	556
—	95	—	492	—	—
1/2	115	1/2	504	12	558
—	135	—	511	—	—
2	155	7	518	13	560
—	175	—	524	—	—
1/2	195	1/2	530	14	561
—	215	—	533	—	—
3	235	8	537	15	562
—	260	—	540	—	—
1/2	280	1/2	543	16	562
—	305	—	545	—	—
4	325	9	547	—	—
—	350	—	548	—	—
1/2	370	1/2	550	—	—
—	390	—	551	—	—

A partir de 562 cm³ le volume d'hydrogène absorbé n'augmente pins.

2. Catalyseur préparé depuis 4 jours, solution alcoolique, milieu neutre.

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel	3,5 g.
Alcool absolu.....	25 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	237
—	10	—	255
1/2	25	4	270
—	40	—	290
1	70	1/2	305
—	85	—	320
1/2	103	5	337
—	120	—	352
2	135	1/2	367
—	150	—	383
1/2	167	6	400
—	185	—	—
3	204	—	—
—	222	—	—

3. Catalyseur préparé depuis 4 jours, solution alcoolique, milieu alcalin.

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel	3,5 g.
Alcool absolu.....	25 cm ³
Soude 3 N.....	0,2 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	240
—	12	—	260
1/2	25	4	285
—	40	—	270
1	60	1/2	320
—	80	—	335
1/2	97	5	355
—	115	—	380
2	145	1/2	405
—	150	—	425
1/2	165	6	445
—	185	—	—
3	203	—	—
—	220	—	—

b) 3,5 G. DE CAMPHORONE EN PRÉSENCE DE 1 O. DE CATALYSEUR.

1. *Camphorone sans solvant.*

Camphorone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	38
1/2	5	4	40
1	10	1/2	45
1/2	15	5	50
2	20	1/2	55
1/2	25	6	60
3	30		

2. *Camphorone sans solvant, milieu alcalin.*

Camphorone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.
Soude 3 N..... 0,4 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	45
1/2	5	4	52
1	15	1/2	60
1/2	20	5	65
2	25	1/2	72
1/2	32	6	78
8	28		

3. *Camphorone en solution alcoolique, milieu neutre.*

Camphorone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.
Alcool absolu..... 15 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	85
1/2	15	4	100
1	25	1/2	110
1/2	40	5	120
2	55	1/2	130
1/2	65	6	140
3	75		

4. *Camphorone en solution alcoolique plus diluée, milieu neutre.*

Camphorone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.
Alcool absolu..... 25 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	65
1/2	10	4	75
1	20	1/2	85
1/2	30	5	94
2	40	1/2	105
1/2	50	6	117
3	57		

5. *Camphorone en solution alcoolique, milieu alcalin.*

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel	1 g.
Alcool absolu.....	15 cm ³
Soude 3 N.....	0,2 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	140
1/2	20	4	160
1	45	1/2	180
1/2	65	5	200
2	85	1/2	220
1/2	100	0	240
3	120		

6. *Camphorone fraîchement préparée, solution alcoolique, milieu alcalin.*

La camphorone utilisée dans les expériences précédentes avait été préparée un an auparavant. La mesure suivante a été effectuée sur une cétone régénérée depuis peu de sa semicarbazone F. 197°.

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel ..	1 g.
Alcool absolu.....	15 cm ³
Soude 3 N.....	0,2 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	210
1/2	30	4	230
1	60	1/2	255
1/2	90	5	280
2	120	1/2	300
1/2	150	6	325
3	180		

2. *Hydrogénation de la pulégénone.*

Comme pour la camphorone, la fixation de l'hydrogène se fait d'une façon sensiblement constante pendant les six premières minutes; aussi donnerons-nous les mesures effectuées dans cet intervalle de temps, après avoir étudié un exemple d'hydrogénation poussée jusqu'à sa limite.

a) *PULÉGÉNONE ET NICKEL EN QUANTITÉS ÉGALES, SOLUTION ALCOOLIQUE, MILIEU ALCALIN.*

Pulégénone.....	3,5 g.
Nickel 4 jours.....	3,5 g.
Alcool absolu.....	25 cm ³
Soude 3 N.....	0,2 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		—	400
1/4	16	1/2	401
1/2	35	—	403
—	60	7	404
1	85	—	—
—	107	8	408
1/2	130	—	—
—	150	9	412
2	175	—	—
—	200	10	414
1/2	220	—	—
—	245	11	417
3	265	—	—
—	285	12	420
1/2	305	—	—
—	323	13	422
4	337	—	—
—	353	14	424
1/2	365	—	—
—	375	15	425
5	380	—	—
—	390	16	426
1/2	301	17	427
—	305	18	428
6	390		

L'hydrogénation s'arrête à 550 cm³, volume observé au bout de trois heures.

b) 3 g. 5 PULÉGÉNONE EN PRÉSENCE DE 1 G. DE CATALYSEUR.

1. Pulégénone en solution alcoolique, milieu neutre.

Pulégénone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.
Alcool absolu..... 15 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	100
1/2	20	4	125
1	30	1/2	136
1/2	45	5	150
2	65	1/2	163
1/2	80	6	170
3	95		

2. Pulégénone en solution alcoolique, milieu alcalin.

Pulégénone..... 3,5 g.
Nickel 1 g.
Alcool absolu..... 15 cm³
Soude 3 N..... 0,2 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	140
1/2	20	4	160
1	40	1/2	—
1/2	60	5	200
2	80	1/2	—
1/2	100	6	220
3	120		

3. Pulégénone fraîchement préparée en solution alcoolique, milieu neutre.

La pulégénone utilisée dans les expériences précédentes avait été préparée un an auparavant.

Les mesures suivantes ont été effectuées sur une cétone régénérée depuis peu de sa semicarbazone F. 184°.

Pulégénone.	3,5 g.
Nickel	1 g.
Alcool absolu	15 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	125
1/2	15	4	140
1	35	1/2	155
1/2	55	5	165
2	75	1/2	180
1/2	90	6	190
3	107		

4. Pulégénone fraîchement préparée en solution alcoolique, milieu alcalin.

Pulégénone.....	3,5 g.
Nickel	1 g.
Alcool absolu.....	15 cm ³
Soude 3 N.....	0,2 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	145
1/2	25	4	165
1	45	1/2	185
1/2	65	5	205
2	85	1/2	220
1/2	100	6	230
3	125		

3. Influence des divers facteurs sur la vitesse d'hydrogénation.

a) *Dilution.* — La vitesse d'hydrogénation est sensiblement doublée en dissolvant dans 15 cm³ d'alcool absolu les 3 g. 5 de cétone à hydrogéner; si l'on continue à diluer la vitesse décroît nettement.

b) *Quantité de catalyseur.* — Dans les expériences précédentes la vitesse d'hydrogénation est sensiblement proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisé.

c) *Age du catalyseur.* — Le nickel Raney préparé extemporanément possède une activité maximum; au bout de quatre jours son pouvoir catalytique a déchu d'une manière sensible, mais paraît ensuite ne plus varier.

d) *Altération du produit à hydrogéner.* — Les cétones considérées sont particulièrement altérables du fait de la présence d'une double liaison. Il se forme probablement des produits qui tendent à diminuer l'activité du catalyseur: on observe en effet que l'hydrogénation est beaucoup plus rapide dans le cas des cétones fraîchement régénérées des semicarbazones.

e) *p_H du milieu.* — Le nickel Raney est très sensible à l'action des acides: Delépine et Horeau (1) ont noté qu'une goutte d'acide acétique introduite dans le milieu empêchait toute fixation d'hydro-

(1) DELÉPINE et HOREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 34.

gène. Nous avons fait un essai en présence d'acide tartrique en solution alcoolique diluée :

Camphorone.....	3,5 g.
Nickel Raney.....	1 gr.
Solution alcoolique N d'acide tartrique.....	25 cm ³

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		6	12
1	3	7	14
2	5	8	15
3	7	9	17
4	9	10	20
5	11		

L'hydrogénation est donc très lente et s'arrête rapidement.

En laissant d'autre part en contact, pendant vingt-quatre heures, le nickel Raney et une cétone préparée depuis un certain temps et donc légèrement oxydée, il a été impossible de fixer même des traces d'hydrogène.

Cette sensibilité aux acides peut expliquer, dans une certaine mesure, l'action activante de la soude, déjà indiquée par divers auteurs, en particulier Delépine et Horeau (1) : l'alcali neutraliserait les produits d'oxydation qui accompagnent en général les cétones. Cependant, en utilisant une camphorone ou une pulégénone fraîchement régénérées des semicarbazones et rigoureusement neutres à la phénolphthaléine, on constate que l'addition de soude augmente nettement la vitesse d'hydrogénation ; une légère alcalinité est donc avorable à cette opération.

4. Comparaison de la camphorone et de la pulégénone.

En présence de nickel Raney, la camphorone et la pulégénone fixent le même volume d'hydrogène mais, dans les mêmes conditions, l'hydrogénation de la pulégénone est toujours plus lente.

Nous avons pu remarquer d'autre part que la pulégénone est moins altérable que son isomère. En effet, on observe des différences nettes dans la vitesse d'hydrogénation de la camphorone suivant qu'on utilise des échantillons de cétone préparée depuis peu ou longtemps avant l'expérience ; dans le cas de la pulégénone, ces différences deviennent très faibles.

5. Produits d'hydrogénation.

Une molécule de camphorone ou de pulégénone peut fixer soit une, soit deux molécules d'hydrogène, suivant qu'il y a réduction seulement de la double liaison ou du carbonyle, ou bien hydrogénation de ces deux fonctions. Donc à 138 g. de cétone correspondront soit 22,4, soit 44,8 litres d'hydrogène à zéro degré et sous

(1) DELÉPINE et HOREAU, C. R., 1935, 201, 1301 ; 1936, 202, 995.

une pression de 760 mm. de mercure ; dans les mêmes conditions, 3 g. 5, poids de l'échantillon utilisé dans chaque expérience, fixeront soit 567, soit 1134 centimètres cubes de ce gaz.

Nos mesures ont été effectuées à $t = 20^\circ$ et sous une pression, P, voisine de 760 mm. ; à cette température la tension de la vapeur d'eau f est de 17 mm. ; le volume V correspondant à la fixation d'une molécule d'hydrogène sera :

$$V = V_0 \frac{P_0}{(P-f)} (1 + \alpha t) = \frac{567 \times 760 \times 293}{743 \times 273} = 622 \text{ cm}^3.$$

Nous avons constaté que, dans tous les cas :

a) Le volume d'hydrogène absorbé est toujours inférieur à 622 cm³. On peut donc dire qu'une molécule de camphorone ou de pulégénone, en présence de nickel Raney, ne fixe pas plus d'une molécule d'hydrogène.

b) L'hydrogénation intéresse seulement la fonction éthylénique ; en effet, les produits obtenus se combinent intégralement à la semicarbazide pour donner une semicarbazone d'où on peut retirer une cétone saturée.

Nous avons alors hydrogéné de plus fortes quantités de camphorone et de pulégénone en présence de nickel Raney.

1. Hydrogénation de la camphorone.

200 g. de cette cétone sont traités par fractions de 50 g. On introduit dans l'appareil à hydrogénation :

Camphorone.....	50 g.
Nickel Raney.....	20 g.
Alcool absolu.....	250 cm ³

et on agite jusqu'à ce que l'absorption d'hydrogène cesse.

On extrait ensuite à l'éther. Par distillation on obtient 185 g. d'un produit Eb₇₆₀ = 179° — 181°.

Afin de voir si c'est un corps pur ou un mélange, on va le combiner à la semicarbazide.

Action de la semicarbazide sur le produit Eb₇₆₀ = 179° — 181°. On chauffe 4 heures au bain-marie bouillant :

Produit Eb ₇₆₀ = 179°-181°.....	50 g.
Chlorhydrate de semicarbazide.....	50 g.
Acétate de sodium cristallisé.....	50 g.

dans l'alcool éthylique.

On précipite ensuite par l'eau et on essore. On a environ 60 g. d'un composé F. 204° qui va être étudié.

Fractionnement du composé F. 204° :

Par cristallisation dans l'alcool absolu on peut séparer deux corps : l'un, F. 209° (212° en tube scellé), dans la proportion de 80 0/0 l'autre, plus soluble, F. 198° (201° en tube scellé).

Analyse du produit F = 209°.

Dosage (N) Dumas. — Calculé pour $C_{10}H_{16}O N_2$ N 21,31. Trouvé N 21,36

Analyse du produit F = 198°.

Dosage (N) Damas. — Calculé pour $C_{10}H_{16}O N_2$ N 21,31. Trouvé N 21,35

La formule $C_{10}H_{16}ON_2$ est celle de la semicarbazone de la dihydrocamphorone $C_9H_{16}O$; cette cétone pouvant exister sous deux formes stéréoisomères cis et trans, il est permis de penser que les produits obtenus correspondent à ces deux corps, dont l'étude sera effectuée dans le mémoire suivant.

L'hydrogénation de la camphorone en présence de nickel Raney conduit donc à un mélange des deux dihydrocamphorones stéréoisomères; cette opération ayant été effectuée en milieu neutre, nous l'avons reprise en milieu alcalin : les produits obtenus sont les mêmes et dans les mêmes proportions.

2. Hydrogénation de la pulégénone.

Avec la pulégénone les résultats sont exactement les mêmes que pour la camphorone; il y a fixation d'une molécule d'hydrogène et formation, dans les mêmes proportions, d'un mélange des deux dihydrocamphorones stéréoisomères.

N° 163. — Dosage de très faibles quantités de Ni, Zn, Pb et Hg par microélectrolyse et spectrographie; par C. SANNIÉ et V. POREMSKI.

(25.4.1939.)

Les auteurs ont cherché à établir une méthode de spectrographie quantitative sans étalon interne, en utilisant une gamme de spectres de comparaison, qui permette de doser le nickel, le zinc, le plomb ou le mercure dans des prises d'essais n'en renfermant en valeur absolue pas plus de 0,25 à 10 γ .

La méthode consiste, dans des conditions identiques et strictement définies, à déposer par électrolyse les traces à doser sur la section d'un fil de cuivre ou d'une tige de graphite de 2 mm. de diamètre, en même temps qu'on dépose sur d'autres électrodes semblables des quantités connues et croissantes du métal à doser.

On spectrographie côte à côte l'électrode avec le prélèvement à doser, et la gamme des étalons. Les spectres sont enregistrés au microphotomètre, on établit la courbe d'étalonnage à l'aide des étalons et l'on cherche sur cette courbe le taux contenu dans la prise d'essai.

La méthode donne des résultats acceptables pour le zinc et le nickel, moins bons pour le plomb, mauvais pour le mercure. Elle peut rendre des services dans certains cas où les quantités absolues de métal à doser sont extrêmement faibles.

Les méthodes de l'analyse spectrographique quantitative s'appliquent généralement à des échantillons solides de métaux ou à

des solutions. Elles permettent dans le premier cas, en métallurgie par exemple, le dosage rapide des impuretés d'un métal au cours d'une fabrication, ou la vérification de sa pureté. L'emploi des solutions est susceptible d'une généralisation plus grande, mais est relativement moins sensible. Ces méthodes sont employées actuellement dans de nombreux laboratoires industriels et scientifiques, et ont donné lieu à de multiples travaux.

Toutes sont basées, plus ou moins directement, sur l'un ou l'autre des deux principes suivants : emploi de spectres de comparaison, ou méthode des paires de raies homologues.

Dans la méthode des spectres de comparaison ou spectrographie, en même temps que le prélèvement contenant l'élément recherché, toute une série de poudres ou de solutions contenant cet élément à des concentrations connues et croissantes, à côté d'un autre élément plus abondant. On pourra, par exemple, employer des alliages étalons, des mélanges de poudres ou des solutions de titres connus. Le noircissement des raies de l'élément abondant est ensuite comparé au noircissement des raies de l'élément à doser. La méthode des paires de raies homologues consiste à obtenir une série de spectres de l'élément A à doser mélangé à un autre élément B convenablement choisi, de telle sorte que les raies de A et de B, voisines dans le spectre, soient d'égale intensité pour toute une série de valeurs du rapport A/B.

Dans ces deux méthodes, on introduit dans le prélèvement à analyser (à moins qu'il ne s'y trouve déjà comme dans le cas des alliages) un étalon interne qui permet d'éliminer toutes les erreurs dues aux variations de la source ou provenant des opérations photographiques elles-mêmes. Cela nécessite souvent une étude préliminaire du prélèvement, ce qui implique que l'on peut en disposer d'une certaine quantité.

Pour résoudre divers problèmes, nous avons été amenés à doser certains métaux dont nous ne disposions que de quantités absolues extrêmement faibles : il fallait, par exemple, doser à la fois le plomb et le nickel sur un seul prélèvement qui en contenait seulement 0,25 à 10 γ .

La méthode de choix, pour la recherche de telles traces métalliques, en solutions étendues ou englobées dans une grande quantité de matière étrangère, est certainement la spectrographie après électrolyse.

Au point de vue qualitatif, le problème a été abordé par Jolibois et Bossuet (1), puis par Bayle et Amy (2) qui ont décrit une technique très générale. Plus récemment Schleicher (3) a décrit une technique légèrement différente mais aussi générale.

La première tentative pour doser un métal après l'avoir isolé spectrographiquement est celle de P. Urbain (4) qui a dosé l'or, en présence d'argent à concentration fixe et connue comme étalon

(1) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1925, 37, 1297.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1928, 43, 604.

(3) *Z. Electrochemie*, 1933, 39, 2.

(4) *C. R.*, 1930, 190, 940 et *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1930, 47, 1183.

interne. Les résultats sont exacts, pour des quantités d'or comprises entre 1 et 20 γ et des quantités d'argent de 50 γ , à 10 0/0 près, ce qui est remarquable pour de si faibles quantités.

Malheureusement, cette technique ne permet d'introduire un étalon interne que dans des cas exceptionnels, lorsque l'électrolyse est particulièrement facile comme pour l'or et l'argent. Le plus souvent, le dépôt simultané et quantitatif des deux métaux est difficilement réalisable, et leur dépôt successif impossible. D'autre part, il n'est pas possible non plus d'employer comme étalon interne les raies du métal de l'électrode.

C'est pourquoi nous avons essayé d'étendre le procédé par électrolyse à d'autres métaux : nickel, plomb, zinc et mercure, en cherchant à doser ces métaux sans introduire dans la prise d'essai aucun autre élément pouvant servir d'étalon, mais simplement en comparant les intensités des raies obtenues à celles d'une gamme de spectres de l'élément à doser, de concentrations connues et croissantes.

Au cours de ces recherches, nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés, dont voici les principales :

1. Faire passer le métal en solution sans entraîner d'autres substances nuisibles à la formation d'un dépôt complet et régulier.

2. Fixer les conditions exactes de l'électrolyse.

3. Choisir les raies les mieux adaptées au but poursuivi.

4. Maintenir constantes et reproductibles les conditions de la décharge électrique.

5. Fixer et maintenir constantes les conditions de la prise des spectres, du développement des plaques et de la lecture (photométrie) des clichés.

La première difficulté ne peut être surmontée que dans certains cas particuliers. La quatrième et la cinquième sont inhérentes à toute méthode de spectrographie quantitative. Nos efforts se sont principalement portés sur les conditions de l'électrolyse.

Dès le début de nos expériences, nous avons constaté que la microélectrolyse de chaque métal demande des conditions d'électrolyse rigoureusement fixes, et souvent notablement différentes de celles requises pour les dosages macrochimiques. Pour doser des quantités inférieures à 10 γ , les détails expérimentaux doivent être strictement observés ; on ne peut s'en écarter sans risquer d'obtenir des résultats grossièrement erronés.

Il a donc fallu abandonner la méthode générale et procéder pour chaque métal à une étude systématique.

Technique générale d'électrolyse. — Nous avons utilisé une batterie pour six cuves à microélectrolyse du même type que celle décrite par P. Urbain (4). Les solutions sont contenues dans des creusets en silice de 5 cm³, ou dans des tubes en verre Pyrex ou Sibor de 15 mm. de diamètre et de 70 mm. de longueur. Les creusets sont préférables, parce que l'on peut y calciner les substances qui doivent être soumises à l'analyse, y dissoudre les cendres obtenues et y déposer directement le métal recherché par électrolyse, sans aucun transvasement. Les creusets ou les tubes, main-

tenus dans des supports en bakélite, plongent dans un bain d'eau qui peut être à volonté refroidie ou chauffée.

L'une des électrodes est constituée par une capsule en platine disposée au fond du creuset; elle sert le plus souvent d'anode. L'autre électrode, destinée à recevoir le dépôt électrolytique, est un fil de cuivre émaillé pur ou une tige de graphite spécial (*) vernie, dont la section a 2 mm. de diamètre. Ces tiges, longues de 7 à 8 cm., sont fixées sur des supports tournants qui assurent ainsi l'agitation constante des bains.

Les fils de cuivre sont coupés avec des pinces en fer, et la section irrégulière que l'on obtient ainsi est rendue plane en la frottant contre du verre dépoli; elle est ensuite nettoyée par immersion pendant quelques secondes dans NO_3H concentré.

Les creusets ou les tubes remplis avec les solutions à analyser étant disposés sur leurs supports, on procède à l'électrolyse. Lorsque celle-ci est terminée, on retire les électrodes en les soulevant hors du bain, *sans interrompre le courant*, et en les rinçant d'un jet de pissette à l'eau distillée. On les sèche ensuite rapidement à l'air, au besoin après lavage à l'alcool pour accélérer le séchage qui doit être très rapide, surtout dans le cas du mercure.

Obtention des spectres.

On dispose ensuite une des électrodes dans un support d'étincelles construit spécialement et qui permet un repérage exact de la position dans l'espace des deux électrodes entre lesquelles jaillit l'étincelle.

Cette position est fixée d'avance par des essais préliminaires avec deux fils de cuivre semblables à ceux servant de cathode; elle est repérée à l'aide d'un viseur solidaire de la table du spectrographe.

La distance entre les électrodes doit être comprise entre 3 et 4 millimètres; lorsqu'elle est plus courte — de l'ordre de 1 à 2 mm. — de faibles erreurs sur la distance introduisent des fluctuations considérables du régime de l'étincelle (passage du régime étincelle au régime arc, par exemple).

L'appareil que nous utilisons est le grand spectrographe de Féry pour l'ultra-violet, avec plaques extra-minces $4\frac{1}{2} \times 24$ cm., pouvant enregistrer 12 spectres superposés. La source lumineuse est une étincelle condensée donnée par l'éclateur de Beaudoin. Son image est projetée sur la fente par une lentille cylindrique en quartz; il est essentiel que les deux électrodes soient disposées verticalement, et qu'elles soient parallèles aux génératrices de cette lentille cylindrique. Il faut, en effet, que la lumière provenant de

(*) Le fil de cuivre émaillé est du fil électrolytique du commerce, utilisé pour les appareillages électriques, et qui est remarquablement pur. On peut se procurer du graphite spectrographiquement pur, de qualité parfaite, aux Etablissements Acheson-Savoie qui nous ont fort aimablement fourni les spécimens que nous utilisons, et que nous tenons à remercier ici.

toute la longueur de l'étincelle entre les deux électrodes soit utilisée dans le spectrographe; s'il n'en était pas ainsi, on pourrait avoir des images partielles de la source et d'énormes causes d'erreur.

Nous nous servons de plaques Fulgur, développées à fond dans un bain normal. Les temps de pose sont plus élevés pour le zinc et le nickel (30 secondes) que pour le mercure et le plomb (10 secondes).

Lecture des clichés.

Les raies choisies sont enregistrées sur chaque spectre, à un grossissement convenable, avec notre microphotomètre photoélectrique enregistreur (5). On mesure ensuite I et I_0 sur ces enregistrements.

La mesure de I — différence entre le maximum de la raie et la ligne d'opacité totale qui est parfaitement définie — s'obtient facilement et avec précision. Il n'en est pas de même pour I_0 , représentant la différence entre la ligne d'opacité totale et le fond plus ou moins gris du cliché. La position de ce fond est toujours arbitraire; nous l'obtenons en traçant, à l'endroit où la raie vient *apparemment* s'implanter dans le fond, une parallèle à la ligne d'opacité totale.

C'est là certainement une cause notable d'erreurs, mais elle est inhérente à la méthode elle-même d'enregistrement et de photométrie.

Dépôt électrolytique de Ni, Pb, Zn et Hg.

Sans entrer dans le détail des innombrables essais systématiques effectués, nous nous bornerons à en donner les résultats pratiques.

Nickel. — Le volume du liquide doit être aussi réduit que possible. Un bon dépôt cathodique nécessite une forte intensité de courant et une alcalinité constante du bain. La présence de matières oxydantes et de sels alcalins en quantités notables rend le résultat incertain et irrégulier; en présence de sels de soude, le nickel a tendance à se déposer à l'anode.

Composition du bain :

1 cm³ de solution concentrée de sulfate d'ammoniaque

1,5 cm³ d'ammoniaque à 22° B°

1 cm³ de la solution contenant le nickel à doser.

Les creusets en silice sont refroidis énergiquement; électrolyse pendant 5 heures, sous 10 volts et 100 milliampères. Chaque heure, on ajoute 0,5 cm³ d'ammoniaque. Dans ces conditions on décèle au moins 1×10^{-7} g. de nickel, et l'on peut doser des quantités comprises entre 0,5 et 10 γ et au delà.

Zinc. — On peut le doser dans un bain analogue à celui que nous venons d'indiquer pour le nickel, mais les conditions optima sont les suivantes :

(5) C. SANNIÉ, *C. R.*, 1934, 193, 1149 et *Rev. d'Optique*, 1935, 14, 107.

Composition du bain :

2 cm³ de solution concentrée de SO₄Na₂2 cm³ d'une solution contenant 1 0/0 de citrate de soude et 1 0/0 d'acide citrique1 cm³ de la liqueur contenant le zinc.

Il faut éviter soigneusement la présence d'acide acétique, et travailler dans un milieu exempt d'ammoniacque et de sels ammoniacaux, et aussi concentré que possible. Densité de courant très élevée : 350 milliampères sous 10 volts ; la durée totale d'électrolyse atteint 6 heures.

Il faut refroidir énergiquement le bain, sinon le vernis du fil de cuivre serait attaqué et le dépôt du zinc pourrait se faire en dehors de la zone de l'électrode soumise à l'étincelle. On y arrive en utilisant des tubes de Pyrex ou de Sibor plongeants entièrement dans le courant d'eau froide.

On peut ainsi déceler au delà de 0,25 γ et doser à partir de 0,5 γ .

Plomb. — L'électrolyse du plomb est délicate à cause de la tendance très marquée de ce métal de se déposer à l'anode. Pour éviter ce dépôt anodique, il faut opérer en milieu réducteur. On doit éviter un excès d'acide, et l'acide chlorhydrique est préférable à tout autre. La densité de courant doit être faible, pour ne pas détruire le réducteur avant la fin de l'électrolyse.

Composition du bain :

1 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 0/01 cm³ d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 5 0/01 cm³ du liquide contenant le plomb.

L'électrolyse dure 6 heures, avec 10 milliampères sous 4 volts, fournis par une batterie d'accumulateurs ; le bain doit être constamment refroidi. Au cours de nos essais, nous avons remarqué que les tubes en verre fixaient facilement le plomb ; il faut donc recourir obligatoirement aux creusets en silice.

La sensibilité est au moins de 1×10^{-7} g. pour la raie 4058 Å, et l'on peut doser à partir de 0,5 γ .

Mercure. — Le dépôt quantitatif du mercure est très difficile, comme l'ont du reste noté Gerlach et Schweitzer (6). Il faut opérer en l'absence quasi-complète de tout autre métal pouvant se déposer dans les mêmes conditions, en milieu légèrement acidulé par NO₃H. L'ion chlore, les réducteurs, les matières organiques perturbent le dépôt. Le refroidissement et l'agitation du bain doivent être très énergiques pour empêcher le mercure de s'incorporer à chaud au vernis du fil de cuivre ; on peut du reste réduire les pertes en protégeant le vernis par une couche superficielle de paraffine soigneusement purifiée. On électrolyse sous 10 volts et 25 milliampères pendant 6 heures, dans le bain suivant :

1 cm³ de solution d'acide nitrique à 5 0/01 cm³ de solution concentrée de sulfate d'ammoniacque1 cm³ de la solution contenant le mercure à doser.

(6) Z. anorg. Chem., 1931, 195, 255.

On peut ainsi déceler 0,5 γ de métal et estimer grossièrement des quantités à partir de 1 γ .

Choix des raies spectrales.

Pour le but que nous nous proposons, il fallait choisir des raies spectrales présentant les qualités suivantes :

Grande sensibilité et spécificité suffisante ;

Fortes variations de l'intensité en fonction de la concentration :

Fond spectral du cliché assez clair ; absence de raies ou de bandes parasites trop voisines.

Zinc. — Les raies les plus intéressantes sont les suivantes :

Zn II	2502,00 Å	
Zn II	2557,95 —	
{ Zn I	3302,6 —	
{ Zn I	3303,0 —	
{ Zn I	3345,5 —	
{ Zn I	3345,0 —	

La plus intense, et celle qui satisfait le mieux aux conditions imposées, est la raie 2558 Å ; pour des concentrations plus élevées on peut utiliser aussi 2502 Å. La raie double 3003 Å varie très peu avec la concentration. La raie double 3345 Å se trouve dans une région assez sombre du spectre.

Nickel. — Jusqu'à 2437 Å le fond est clair, ensuite il devient gris à 2511 Å, puis sombre à partir de 3003 Å. Les raies utilisables sont :

	2394,56 Å	
	2416,14 —	
	2437,90 —	
{	3002,49 —	
{	3003,63 —	

La meilleure pour le dosage est la raie 2416 Å ; 2394,7 Å est utilisable aussi ; elle est plus nette et située dans une région pins claire. 2438 Å plus faible se confond trop facilement avec les raies du platine et du manganèse. On peut utiliser aussi 2510,89 Å pour les quantités supérieures à 1 γ .

Mercure. — La raie la plus favorable est la raie 2847,7 Å de HgII. La raie 2967,28 Å de HgI est plus faible, 3650,15 Å de HgI est assez intense, mais située dans une région trop sombre, enfin la raie qui est généralement indiquée : 2536,52 Å varie peu avec la concentration.

Plomb. — Les raies les meilleures sont :

	2814,20 Å	
	2802,01 —	
	2833,07 —	
	3683,47 —	
	4057,83 —	

La pins sensible est 4058 Å, mais elle se trouve dans une région très sombre et sa variation en fonction de la concentration n'est pas suffisante, surtout pour les faibles concentrations. 2802 Å est

masquée par des raies voisines ; la meilleure est 2333 Å. 3683 Å est aussi utilisable, mais de largeur moyenne et sur un fond gris.

Nous avons donc choisi les raies suivantes :

Nickel	2394,56 ou 2416,14 Å
Zinc	2557,95 ou 2502,0 —
Plomb	3683,47 ou 2833,07 —
Mercure	2847,7 —

Obtention des spectres de comparaison.

En même temps qu'on dépose par électrolyse le métal à doser, on procède à la même opération sur une série de solutions renfermant ce métal à des concentrations connues et croissantes.

On obtient ainsi une série de spectres, à temps de pose constant et à concentrations variables, que l'on enregistre au microphotomètre en même temps que le spectre du prélèvement à doser. L'aspect de ces enregistrements (raie 2558 Å du zinc) est celui de la figure 1.

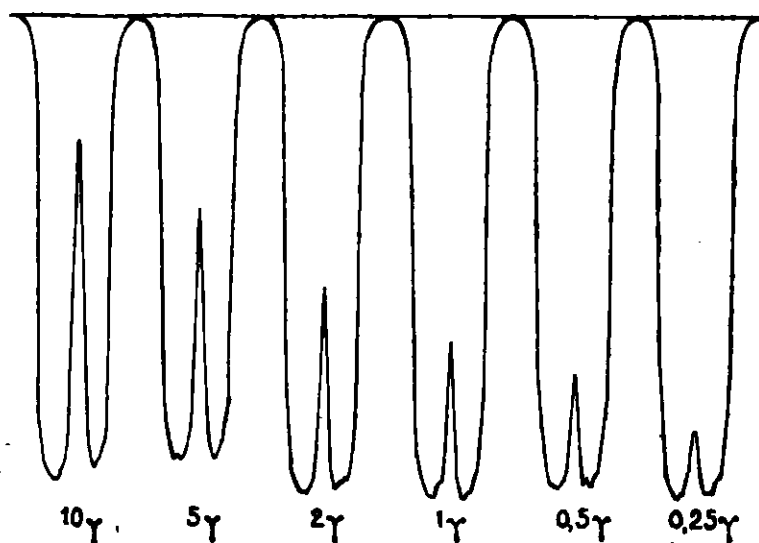
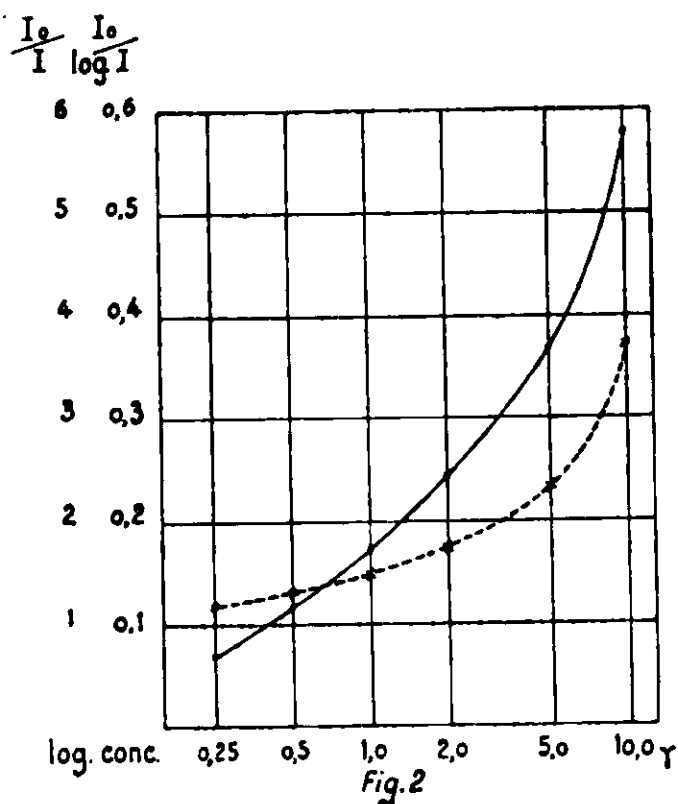


Fig. 1

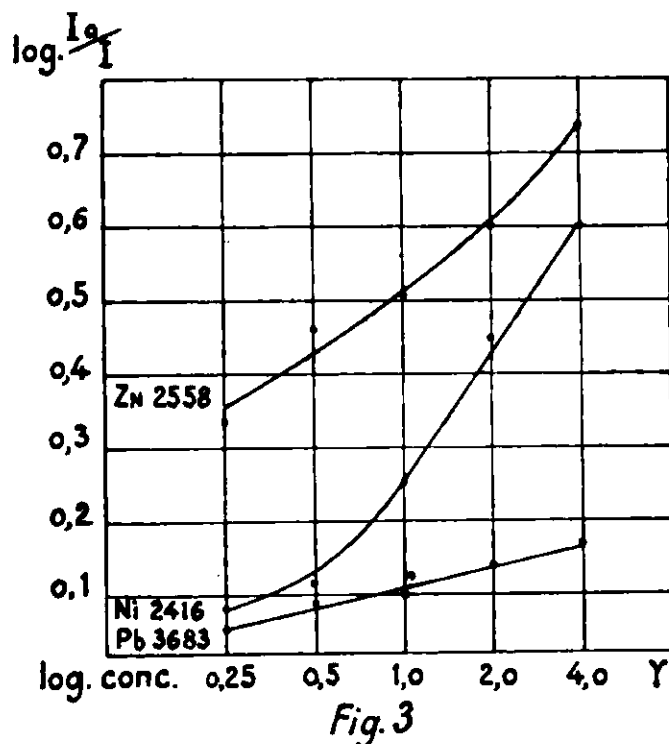
Enregistrement au microphotomètre de la raie 2558 Å du zinc sur les divers spectres correspondants aux quantités indiquées.

On peut alors mesurer I_0 et I et établir la courbe donnant les variations de densité des raies en fonctions des logarithmes des concentrations. Nous avons reproduit, figures 2 et 3, ces graphiques pour les raies 2558 Å du zinc, 2416 Å du nickel, 3683 Å du plomb.

Ces courbes montrent que le dosage du zinc et du nickel par la méthode sans étalon interne est possible, pour des concentrations comprises entre 0,25 et 5 ou 10 γ, avec une précision qui est environ de 25 à 30 0/0. Les résultats obtenus avec le plomb sont beaucoup plus aléatoires, à cause de la variation trop faible de densité de la raie avec les concentrations. Enfin, le mercure ne peut pratiquement pas être dosé de cette manière ; la méthode de choix, pour



Dépôt de zinc sur cuivre. Raie 2558 Å.
 En abscisses — les logarithmes des concentrations en γ .
 En ordonnées — en traits pointillés — rapport I_0/I .
 — en traits pleins — logarithmes de I_0/I .



Dépôts de zinc sur cuivre (raie 2558 Å); nickel sur graphite (raie 2416 Å);
 plomb sur cuivre (raie 3683 Å).

ce métal, paraît être dans tous les cas celle de Gerlach et Schweitzer (6).

L'influence de l'électrode n'est pas négligeable. Si, par exemple, l'on dépose le nickel sur une tige de graphite au lieu d'un fil de cuivre, la précision s'accroît notablement et dépasse 15 0/0.

Il en est de même avec le plomb, les résultats étant bien meilleurs si l'on emploie une tige de graphite.

- Par contre, le dépôt du zinc sur graphite donne des résultats beaucoup moins réguliers que le dépôt sur cuivre.

Ainsi, malgré toutes les précautions prises au cours de l'électrolyse et pendant la prise des spectres, les résultats ne sont à peu près satisfaisants que pour quelques métaux. La précision varie d'un métal à l'autre, et pour chaque métal la courbe d'étalonnage n'est régulière qu'entre certaines limites de concentration.

Bien plus, si l'on essaie de déposer dans les mêmes conditions une même quantité de métal, 1 γ par exemple, simultanément dans toute une série de bains, on observe après enregistrement que les fluctuations du noircissement, pour la même raie, sont plus importantes que ne le laisserait supposer l'allure assez régulière des courbes d'étalonnage.

Cette expérience nous a montré que la méthode décrite, sans étalon interne, ne peut donner que des résultats approximativement quantitatifs, et qu'elle doit être utilisée seulement lorsqu'on cherche à discriminer entre elles des quantités pouvant varier du simple au double, par exemple.

Il est évident que cette précision est tout à fait insuffisante lorsqu'on veut, en partant d'une pareille mesure, évaluer la proportion d'une impureté dans un corps dont on a à sa disposition des quantités notables; dans ce cas, et dans tous les cas analogues, les méthodes avec étalon interne telles que les ont décrites W. Gerlach et Schweitzer (7) sont de beaucoup préférables.

Par contre, lorsqu'on se trouve en présence d'un prélèvement contenant au total des quantités de métal à doser comprises entre 0,25 et 5 ou 10 γ , la méthode décrite ici peut rendre de grands services. C'est un cas fréquent en expertise judiciaire, par exemple lorsqu'il faut comparer sur un vêtement la teneur en nickel de l'orifice fait par une balle à chemise nickelée, et la quantité de nickel qui peut souiller normalement le vêtement.

(Laboratoire de l'Identité Judiciaire, Paris.)

(7) W. GERLACH et E. SCHWITZER, « Die chemische Emissionsspectralanalyse ». Traduction anglaise, Adam Hilger, London.

**N° 164. — Synthèses dans la série du phénylcyclohexane;
par Daniel BODROUX et René THOMASSIN.**

(2.5.1939.)

L'action du brome en présence d'iode sur le cyclohexylbenzène fournit avec un très bon rendement le dérivé parasubstitué dans le noyau aromatique. Ce dérivé halogéné donne aisément naissance à un magnésien qui a servi à préparer l'aldéhyde paracyclohexylbenzylique et l'acide correspondant.

Le chlorure de paracyclohexylbenzyle se prépare facilement par le procédé de Blanc, si certaines conditions expérimentales sont remplies. Avec lui on peut obtenir l'alcool et l'aldéhyde paracyclohexylbenzyliques. Il fournit un magnésien qui fixe CO_2 , d'où l'acide paracyclohexylphénylacétique, mais l'aldéhyde paracyclohexylphényléthylique n'a pu être obtenue. Le chlorure de paracyclohexylbenzyle réagit facilement sur le sodium. Il se forme dans ces conditions le diparacyclohexylphényl-1.2-éthane.

Parabromocyclohexylbenzène.

Ce dérivé halogéné a été obtenu de la manière suivante : dans 160 g. de phénylcyclohexane additionnés de 16 g. d'iode en poudre fine on fait tomber goutte à goutte 160 g. de brome. La réaction s'amorce très rapidement avec un grand échauffement et il se dégage en abondance de l'acide bromhydrique. Lorsque, tout le brome ayant été ajouté, le dégagement gazeux cesse, on laisse reposer pendant une heure le mélange puis on le lave plusieurs fois avec une solution de soude à 10 0/0, pour enlever le brome non utilisé, et à l'eau pour éliminer l'alcali; on entraîne ensuite par la vapeur d'eau surchauffée le produit de l'opération auquel on a joint l'éther de lavage des solutions aqueuses séparées par décantation. Le liquide entraîné, décanté et séché sur du sulfate de sodium anhydre est ensuite distillé; après le départ de l'éther le résidu est rectifié sous pression réduite.

Dans nos préparations nous avons ainsi obtenu en moyenne 190 g. d'un *bromocyclohexylbenzène*, liquide incolore passant entre 157 et 160° sous 15 mm. qui, rectifié, passé en presque totalité entre 153 et 155° sous 10 mm.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$
Br 0/0.....	33,34 33,23	33,47
P. M. (dans C_6H_6).....	234,7	239
R. M. $\left\{ \begin{array}{l} d_{48}^D = 1,288 \\ n_{48}^D = 1,5645 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \\ 60,4 \end{array} \right.$	59,82

Pour déterminer la position de l'atome de brome nous avons oxydé ce composé par l'anhydride chromique en solution dans un mélange à parties égales d'acide acétique et d'eau porté à l'ébullition. L'opération a fourni un acide monobromobenzolique cristalli-

saut dans l'alcool en lamelles incolores, fusibles à 250-251°. C'est le dérivé *para*.

	Trouvé		Calculé pour $C_6H_4Br.CO_2H$
Br 0/0.....	39,76	39,70	39,80
P. M. (acidimétrie).....	200	201	201

Le poids moléculaire a été déterminé acidimétriquement, la cryométrie dans le naphthalène ayant fourni un poids moléculaire double de celui attendu (404,7). Ce résultat anormal n'est pas extraordinaire, les solutions des corps hydroxylés dans les carbures aromatiques donnant parfois des abaissements du point de congélation de moitié trop faibles.

Le *parabromocyclohexylbenzène* s'obtient par le procédé ci-dessus avec un rendement de 80 0/0 environ. Ce rendement est supérieur à celui que fournit le procédé récemment indiqué par Truffault (4).

Acide paracyclohexylbenzoïque.

Le paracyclohexylbenzène fournit avec facilité une combinaison organomagnésienne. Quelques gouttes de brome sont nécessaires pour amorcer la réaction.

Pour préparer l'acide paracyclohexylbenzoïque nous avons fait passer lentement du gaz carbonique sec dans la solution étherée du magnésien, mais l'absorption a été faible et le rendement mauvais. Le résultat a été meilleur en utilisant l'anhydride carbonique solide.

L'opération ayant mis en œuvre 48 g. de parabromocyclohexylbenzène, 5 g. de magnésium en copeaux fraîchement obtenus et 80 g. d'éther, la solution a été placée dans un vase de Dewar, après avoir été séparée du métal inattaqué, puis nous lui avons incorporé une quantité de neige carbonique suffisante pour obtenir une masse très pâteuse. Après quelques heures de repos, à la température ambiante le contenu du vase a été traité par ClH très dilué et de la solution étherée, par les traitements habituels, nous avons extrait 25 g. d'un produit solide blanc qui est l'*acide paracyclohexylbenzoïque*. Après cristallisation dans l'acide acétique à 70 0/0 il fondait à 197° (Mayer et Turner [2] indiquent 199° et Neunhoeffer [8] 196°.)

	Trouvé		Calculé pour $C_6H_4C_6H_{11}CO_2H$
Analyse : C.....	76,10	76,27	76,47
— : H.....	8,00	7,94	7,84
P. M. (dans naphthalène).....	209,2		204
— (par acidimétrie).....	204,9		

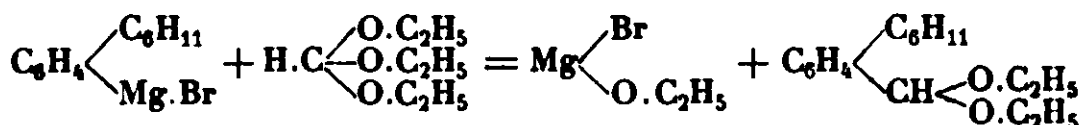
L'oxydation de ce corps par MnO_4K , en solution potassique à 10 0/0 bouillante, a fourni un solide blanc, se sublimant comme l'acide téréphtalique entre 310 et 320°, qui, traité à chaud par un mélange d'acides nitrique et sulfurique fumants, a été transformé en un dérivé mononitré; nous avons identifié celui-ci, avec un acide

mono-nitro-téréphtalique antérieurement obtenu par divers expérimentateurs, par son point de fusion ainsi que par son poids moléculaire déterminé acidimétriquement.

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_4(NO_2) \begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$
P. M.	213,9 212,6	211

Aldéhyde paracyclohexylbenzylique.

Nous avons préparé cette aldéhyde par hydrolyse de l'acétal que fournit l'action de l'orthoformate d'éthyle sur le magnésien du parabromocyclohexylbenzène en solution étherée :



En partant de 48 g. de parabromocyclohexylbenzène nous avons obtenu 20 g. d'un liquide incolore, à odeur de citral, distillant entre 158 et 159° sous 10 mm. qui est l'aldéhyde désiré (rendement : 53 0/0).

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}_6H_{11} \\ \text{CHO} \end{matrix}$
Analysa : C	82,74 82,70	82,97
— : H	8,61 8,64	8,51
P. M. (dans C_6H_6)	183	188
R. M. $\left\{ \begin{matrix} d_{20}^4 = 1,028 \\ n_D^{20} = 1,524 \end{matrix} \right. \dots\dots\dots \left. \right\}$	55,96	56,73

Cet aldéhyde qui se transforme, par action de l'oxygène atmosphérique, en acide correspondant, très lentement à la température ordinaire, assez rapidement à chaud, a été obtenue, mais avec de faibles rendements, par MM. Braun, Irmisch et Nelles (4) :

1° A partir du cyclohexylphénylglyoxalate d'éthyle;

2° Au moyen du composé d'addition que forme le chloral avec le phénylcyclohexane;

3° Par action sur ce carbure de $CO + ClH$ en présence de chlorure d'aluminium.

Ils n'ont pu l'obtenir en appliquant au chlorure de paracyclohexylbenzyle la méthode de Grimaux et Lauth; celle-ci au contraire nous a donné un résultat favorable.

Le chlorure de paracyclohexylbenzyle s'obtient en faisant agir sur le phénylcyclohexane employé en excès, le trioxyméthylène et l'acide chlorhydrique en présence de chlorure de zinc. Pour obtenir de bons rendements il faut opérer dans des conditions bien déterminées : *agiter énergiquement le mélange dans lequel on fait passer un courant régulier de ClH gazeux et maintenir la température aux environs de 55°*. En partant de 320 g. de cyclohexylbenzène, 40 g. de chlorure de zinc en poudre fine, 30 g. de trioxyméthylène nous avons récupéré 145 g. de carbure et obtenu 160 g. de dérivé

monochloré distillant entre 162 et 164° sous 12 mm. ce qui représente un rendement de 77 0/0 par rapport au trioxyméthylène.

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_6H_{11} \\ CH_2Cl \end{smallmatrix}$
Cl.....	16,93 16,91	17,02
P. M. (dans C_6H_6).....	206,3	206,5
R. M. $\left\{ \begin{array}{l} d_{42} = 1,071 \dots\dots\dots \\ n_D^{20} = 1,5525 \dots\dots\dots \end{array} \right\}$	62,31	61,50

En faisant agir sur le chlorure de paracyclohexylbenzyle des solutions bouillantes de nitrate de cuivre et de nitrate de plomb il ne se produit pas d'aldéhyde paracyclohexylbenzylique, mais ce corps prend naissance (rendements : 22 0/0 avec le nitrate de cuivre, 34 0/0 avec le nitrate de plomb) si, par une agitation continuelle, on maintient le composé organique en émulsion dans les solutions salines chaudes.

Nous avons isolé d'abord l'aldéhyde à l'état de combinaison bisulfite, mais nous avons constaté qu'il était plus facile de l'obtenir par hydrolyse de sa combinaison avec l'aniline, laquelle se forme aisément et peut être obtenue très pure par cristallisation dans l'alcool (lamelles blanches, fusibles à 117-118°).

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_6H_{11} \\ CH=N.C_6H_5 \end{smallmatrix}$
N.....	5,0 5,2	5,3

Alcool paracyclohexylbenzylique.

MM. Braun, Irmisch et Nelles ont obtenu cet alcool en appliquant la réaction de Cannizaro à l'aldéhyde correspondante. Nous l'avons préparé par oxydation du magnésien que fournit le chlorure de paracyclohexylbenzyle.

Le chlorure de paracyclohexylbenzyle-magnésium se produit sans difficulté. En faisant passer lentement dans sa solution étherée un courant d'air desséché et privé de CO_2 , il y a absorption d'oxygène et, par les traitements habituels, nous avons obtenu avec un rendement de 34 0/0 l'alcool paracyclohexylbenzylique. Celui-ci, dans le méthanol dilué à 50 0/0, a cristallisé en petits prismes incolores, fusibles à 40°.

	Trouvé	Calculé pour $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C_6H_{11} \\ CH_2OH \end{smallmatrix}$
Analyse : C.....	81,99 81,95	82,10
— : H.....	9,62 9,56	9,47
P. M. (dans C_6H_6).....	188,5	190

Espérant obtenir ce corps avec un rendement plus important, nous l'avons préparé en deux étapes :

1° Transformation de son ester chlorhydrique en ester acétique par chauffage avec une solution acétique d'acétate de sodium;

2° Saponification de cet ester.

Celui-ci, solide cristallin fusible à 48°, n'a été obtenu qu'avec un rendement de 50 0/0, mais il fournit quantitativement l'alcool correspondant.

En traitant pendant 60 heures une petite quantité d'alcool paracyclohexylbenzylique par une solution bouillante d'acide nitrique à 5 0/0, nous en avons transformé 83 0/0 en acide paracyclohexylbenzoïque.

Acide paracyclohexylphénylacétique.

L'anhydride carbonique gazeux et sec est lentement absorbé par la solution étherée du chlorure de paracyclohexylbenzylmagnésium. Après destruction du sel formé nous avons obtenu l'acide paracyclohexylphénylacétique avec un rendement de 55 0/0 (en employant la neige carbonique, le rendement est légèrement augmenté : 60 0/0). Ce corps est solide et cristallise dans l'acide acétique dilué en lamelles blanches, fusibles à 78°,5.

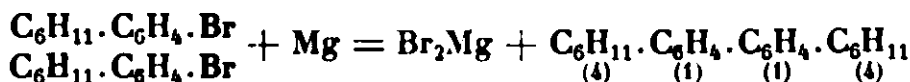
	Trouvé	Calculé pour $C_6H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$
Analyse : C.....	76,67 77,20	77,06
— : H.....	8,39 8,41	8,25
P. M. (dans C_6H_6).....	217,9	218
— (acidimétrie).....	218	

L'oxydation par MnO_4K en solution alcaline bouillante l'a transformé en acide téréphtalique.

Contrairement à notre attente l'action de l'orthoformiate d'éthyle sur le chlorure de paracyclohexylbenzylmagnésium ne nous a pas fourni l'acétal de l'aldéhyde paracyclohexylphényléthylique.

Diparacyclohexyldiphényle et diparacyclohexyldibenzyle.

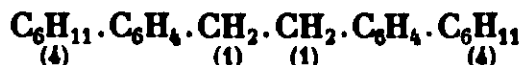
En même temps que le magnésien du parabromocyclohexylbenzène, il se produit en très petite quantité un carbure solide (rendement 1 0/0 environ) cristallisant dans l'alcool en très fines aiguilles fusibles à 202-203°. C'est le *diparacyclohexyldiphényle* formé d'après l'équation :



	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{26}$
Analyse : C.....	90,26	90,56
— : H.....	9,61	9,43

Nous avons essayé de préparer ce carbure par la méthode de Fittig; le parabromocyclohexylbenzène attaque à froid le sodium en présence d'éther qui est porté à l'ébullition, mais la réaction ne nous a donné que du phénylcyclohexane et des goudrons. En remplaçant l'éther par l'oxyde de butyle, le résultat a été identique.

Le chlorure de paracyclohexylbenzyle en solution étherée bouillante réagit avec facilité sur le sodium. Cette réaction nous a fourni le *diparacyclohexyldibenzyle* ou *diparacyclohexylphényl-1.2-éthane* :



crystallisant dans l'alcool en fines aiguilles blanches fusibles à 148-149° (rendement 65 0/0 environ).

	Trouvé	Calculé $\text{C}_{24}\text{H}_{34}$
Analyse : C	89,97 89,99	90,17
— : H	10,04 9,97	9,82
P. M. (dans C_6H_6)	341	346

Ce carbure se forme en même temps que la combinaison organo-métallique dans l'action du chlorure de paracyclohexylbenzyle en présence d'éther sur le magnésium, avec un rendement de 17 0/0 environ.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TRUFFAULT, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 729.
- (2) MAYER et TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 500.
- (3) NEUNHOEFFER, *J. Prakt. Chim.*, 1932, 133, 95.
- (4) BRAUN, IRMISCH et NELLES, *Ber.*, 1933, 66, 1473.

(Faenlté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 165. — Sur quelques dérivés des ortho et paracyclohexylphénola ; par Daniel BODROUX et René THOMASSIN.

(2.5.1939.)

Le chlorure et le bromure d'éthylène réagissent à chaud sur les ortho et paracyclohexylphénates de potassium en solution alcoolique, en donnant les oxydes éthyliques monohalogénés correspondants et les diéthers cyclohexylphényliques de l'éthanediol. Les rendements de ces préparations sont médiocres parce que les oxydes obtenus sont décomposables par les alcalis.

Les cyclohexylphénoxy-1-bromo-2-éthanés se transforment facilement en dérivés iodés, par double décomposition avec l'iodure de potassium ; en solution étherée ils réagissent sur le sodium en donnant naissance aux dioxydes cyclohexylphényliques du butanediol-1.4.

Le chlorure de benzyle et son dérivé paracyclohexylé transforment, avec de bons rendements, les ortho et paracyclohexylphénates de potassium en oxydes ; sur ceux-ci les alcalis en solution alcoolique bouillante n'ont pas d'action.

L'un de nous (1) ayant indiqué une méthode facile d'obtention des cyclohexylphénols ortho et para (condensation du cyclohexène

(1) *Ann., Chim.* [10], t. 11, p. 550 à 556.

avec le phénol en présence de chlorure d'aluminium) et disposant de quantités importantes de ces corps, nous avons préparé par l'action du chlorure et du bromure d'éthylène sur leurs dérivés potassiques en solution dans sept fois leur poids d'alcool bouillant les oxydes mixtes monohalogénés :



Pour chaque opération qui a mis en œuvre une molécule du phénate pour une molécule de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ ou de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, la durée du chauffage a été de six heures. Après refroidissement et séparation par filtration du sel alcalin formé, la majeure partie de l'alcool a été éliminée par distillation et le phénol en excès enlevé par une solution de potasse. Le résidu a été ensuite dissous dans l'éther, puis cette solution, après lavage et séchage sur du sulfate de sodium anhydre, a abandonné par évaporation l'oxyde phénolique impur.

Nous avons ainsi obtenu :

1° Avec un rendement de 20 0/0 environ :

L'orthocyclohexylphénoxy-1-chloro-2-éthane, liquide incolore distillant entre 172 et 174° sous 10 m/m. ; $d_{19} = 1,085$; $n_D^{20} = 1,538$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OCl}$
Cl.....	14,69 14,36	14,88
P. M. (dans C_6H_6).....	226,6	228,80
R. M.....	68,74	67,78

L'orthocyclohexylphénoxy-1-bromo-2-éthane, liquide incolore distillant entre 183 et 185° sous 10 m/m. ; $d_{24} = 1,257$; $n_D^{24} = 1,549$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}$
Br 0/0.....	28,02 27,88	28,36
P. M. (dans C_6H_6).....	271	283
R. M.....	71,63	70,71

2° Avec un rendement de 37 0/0 :

Le paracyclohexylphénoxy-1-chloro-2-éthane, solide incolore cristallisant dans l'alcool méthylique en lamelles blanches fusibles à 56°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OCl}$
Cl.....	14,62 14,37	14,88
P. M. (dans C_6H_6).....	229	238,5

3° Avec un rendement de 46 0/0 :

Le paracyclohexylphénoxy-1-bromo-2-éthane, solide incolore cristallisant dans le méthanol en lamelles blanches fusibles à 64°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{OBr}$
Br 0/0.....	28,21 27,82	28,26
P. M. (dans C_6H_6).....	279	283

En chauffant les deux éthers bromés avec une solution alcoolique

d'iodure de potassium nous avons réalisé leur transformation à peu près complète en dérivés iodés correspondants :



L'orthocyclohexylphénoxy-1-iodo-2-éthane est un liquide qui jaunit assez rapidement et distille entre 189 et 191° sous 10 m/m. ; $d_{19} = 1,401$; $n_D^{19} = 1,561$.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{OI}$
10/0	38,00 38,27	38,48
P. M. (dans C_6H_6)	318,6	330
R. M.	76,30	75,90

Le paracyclohexylphénoxy-1-iodo-2-éthane est solide ; il cristallise dans l'alcool méthylique en paillettes blanches fusibles à 76°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{OI}$
10/0	38,17 38,00	38,48
P. M. (dans C_6H_6)	312	330

Si l'on met en œuvre, pour la préparation de ces dérivés iodés, les chlorures correspondants, les rendements sont défectueux.

En opérant dans les mêmes conditions après avoir doublé dans chaque cas la dose du cyclohexylphénate alcalin nous avons obtenu, avec un rendement de 23 0/0 environ, deux *dicyclohexylphénoxy-1.2-éthanes* :



Le diorthocyclohexylphénoxy-1.2-éthane cristallise dans l'alcool en fines lamelles blanches fusibles à 90°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$
Analyse : C	82,16 82,36	82,54
— : H	9,18 9,17	9,00
P. M. (dans C_6H_6)	361	378

Le diparacyclohexylphénoxy-1.2-éthane cristallise dans l'alcool en fines lamelles blanches fusibles à 151°.

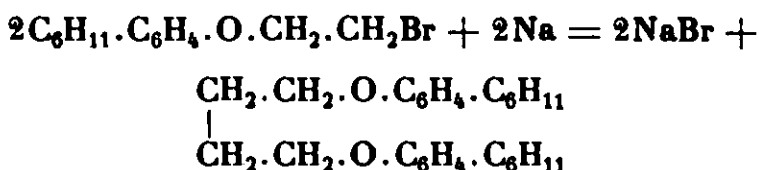
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2$
Analyse : C	82,20 82,36	82,54
— : H	9,14 9,09	9,00
P. M. (dans C_6H_6)	359,6	378

Les rendements en éthers sont médiocres parce que le chlorure et le bromure d'éthylène ne réagissent pas en totalité (nous en avons toujours trouvé une petite quantité à la fin de chaque opération, mais il n'en a pas été tenu compte dans le calcul du rendement) et par suite, peut-être, de réactions secondaires. En particulier il pourrait se produire de l'acétylène en quantité notable ; nous avons constaté qu'il s'en forme très peu.

Il est possible aussi que les réactions précédentes, à cause de l'eau résultant de l'action des cyclohexylphénols sur la potasse employée pour la production des phénates, soient limitées. Si cela est, les oxydes obtenus doivent être partiellement décomposés à chaud par les alcalis. C'est en effet ce qui a lieu. Ainsi en chauffant pendant six heures, avec une solution alcoolique de potasse à 10 0/0 (2 molécules), du diorthocyclohexylphénoxy-1.2-éthane (1 molécule) ou du diparacyclohexylphénoxy-1.2-éthane (1 molécule), les proportions des phénols libérés ont été respectivement de 40 et de 30 0/0.

L'absence d'eau améliore un peu le rendement. En produisant le paracyclohexylphénate alcalin par l'action du paracyclohexylphénol sur une solution alcoolique d'éthylate de sodium, les conditions de l'expérience étant les mêmes, le rendement en diparacyclohexylphénoxy-1.2-éthane s'est élevé à 32 0/0.

La réaction de Wurtz est applicable aux cyclohexylphénoxy-bromo-éthanés en solution dans l'éther bouillant :



Elle nous a fourni :

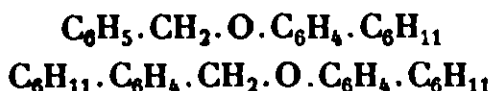
1° Avec un rendement de 80 0/0, le *diorthocyclohexylphénoxy-1.4-butane*, solide cristallisant dans l'alcool en paillettes blanches fusibles à 165°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$
Analyse : C	82,52 82,61	82,75
— : H	9,47 9,42	9,36
P. M. (dans C_6H_6)	387,8	406

2° Avec un rendement de 86 0/0, le *diparacyclohexylphénoxy-1.4-butane*, solide cristallisant dans l'alcool en paillettes blanches fusibles à 130°.

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_2$
Analyse : C	82,40 82,44	82,75
— : H	9,21 9,36	9,36
P. M. (dans C_6H_6)	382	406

Si sur les cyclohexylphénates de potassium en solution alcoolique, l'action du chlorure d'éthylène est lente et limitée, celle du chlorure de benzyle et du chlorure de paracyclohexylbenzyle sont rapides et fournissent, avec des rendements qui dépassent 80 0/0, les oxydes mixtes correspondants :



L'oxyde de benzyle et d'orthocyclohexylphényle est liquide et distille entre 208 et 209° sous 10 m/m. ; $d_{27} = 1,043$; $n_D^{27} = 1,568$.

	Trouvé	Calculé pour $C_{10}H_{12}O$
Analyse : C	85,44 85,47	85,71
— : H	8,46 8,43	8,27
P. M. (dans C_6H_6)	257	266
R. M.	83,44	82,56

L'oxyde de benzyle et de paracyclohexylphényle est solide; il cristallise dans l'alcool en fines aiguilles à 86° .

	Trouvé	Calculé pour $C_{11}H_{14}O$
Analyse : C	85,39 85,42	85,71
— : H	8,44 8,40	8,27
P. M. (dans C_6H_6)	292	286

L'oxyde de paracyclohexylbenzyle et d'orthocyclohexylphényle est un liquide jaunâtre, très visqueux, distillant entre 282 et 285° sous 13 m/m.; $d_{20} = 1,958$; $n_D^{20} = 1,571$.

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{22}O$
Analyse : C	85,88 86,04	86,20
— : H	9,38 9,21	9,10
P. M. (dans C_6H_6)	360	348
R. M.	108,67	108,08

L'oxyde de paracyclohexylbenzyle et de paracyclohexylphényle est solide; il cristallise dans le benzène en lamelles fusibles à $177^\circ,5$.

	Trouvé	Calculé pour $C_{22}H_{22}O$
Analyse : C	85,93 85,96	86,29
— : H	9,35 9,29	9,19
P. H. (dans C_6H_6)	350	348

Sur ces quatre éthers les solutions alcooliques d'alcalis étendues et chaudes se sont montrées sans action.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Organique.)

N° 166. — De l'action de NO_3H sur le carbure de fer; par Jean VAUTHRIN.

(S. 5. 1939.)

Séparation et étude sommaire des dérivés organiques produits par action de NO_3H sur les produits métallurgiques contenant du carbure de fer.

Analogies de ces corps avec les substances obtenues par oxydation de divers charbons ou « carbones amorphes » et avec celle obtenue par oxydation de graphite (oxyde graphitique).

On sait que l'attaque du carbure de fer par l'acide nitrique de concentration convenable (formé par exemple de volumes égaux d'eau et d'acide de densité 1,33) produit des flocons bruns de

matière carbonée qui se dispersent dans l'acide en le colorant en brun. La méthode d'Eggertz de dosage du carbone combiné est basée sur les colorations ainsi obtenues.

J'ai cherché et réussi à isoler comme suit les composés organiques ainsi formés par attaque nitrique du carbure de fer ou des alliages qui en contiennent :

a) Si on amorce par chauffage l'attaque de morceaux de fonte blanche (corps riche en carbure de fer) par l'acide au demi, puis qu'on suspende la réaction au bout de quelques minutes, la fonte retirée du bain est recouverte d'une couche brune formée de matière carbonée mélangée d'oxyde de fer et de silice. Pour séparer la matière carbonée, les morceaux de fonte attaqués sont traités par de la soude diluée ; la matière organique se dissout ; en acidifiant la solution brune obtenue, on fait flocculer la matière organique ; celle-ci est enfin purifiée par traitements chlorhydriques et fluorhydriques.

b) On peut aussi attaquer la fonte par de l'acide nitrique de densité 1,33 ; on ne peut alors isoler la substance organique de la même manière ; mais on y parvient en faisant couler goutte à goutte l'acide concentré sur des morceaux de fonte chauffés vers 100° ; on opère ainsi au contact de l'air avec un excès de fonte (un excès d'acide conduirait à la redissolution immédiate de la substance). La technique de purification reste la même.

Les 2 méthodes donnent finalement des poudres noirâtres peptisables en brun foncé par les alcalis et reprécipitables en flocons bruns par les acides dilués ; l'addition de sels de métaux autres que ceux de la première famille dans les solutions alcalines précipite également des flocons bruns. Ces substances sont peptisées lentement à chaud par les solutions de NO_3H , en donnant des teintes comparables à celles de l'essai Eggertz ; comme dans cet essai, les solutions ainsi obtenues se décolorent lentement.

Ces corps sont insolubles ou très peu solubles dans les solvants organiques usuels ; ce qui s'accorde avec l'observation de MM. Travers et Diébold (1) qu'il n'est pas possible d'extraire par des solvants organiques les composés obtenus dans l'essai Eggertz.

Par chauffage à 200° dans une atmosphère d'azote, ils donnent un dégagement gazeux où l'on peut caractériser une forte proportion de CO_2 . On y trouve également une plus faible proportion d'un gaz non absorbable par HOK ou SO_4H_2 et qui donne du CO_2 par passage sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, probablement CO ou CH_4 ; les trop faibles quantités de produits mises en œuvre n'ont pas permis de le mieux caractériser.

Les premiers résultats d'analyse, délicats à préciser à cause du caractère hygroscopique et oxydable de ces corps sont les suivants (en partant d'une fonte blanche de Suède à $\text{C}=4,2\ 0/0$) :

	C	H	N	O	(par différence)
A (1 ^{re} méthode).....	56,3	2,2	3,8	37,7	
A' (2 ^{me} méthode).....	59,2	2,8	3,6	34,4	

On pourrait généraliser cette étude et étendre ces observations à l'action de l'acide nitrique sur d'autres carbures métalliques. J'ai

pu constater par exemple que le carbure de nickel Ni_3C , obtenu par action de CO (2) ou de C_2H_2 vers 270° sur du nickel réduit, donnait aussi, par attaque nitrique, des solutions brunes, d'aspect et de propriétés analogues à celles de l'essai Eggertz.

On sait d'autre part que l'action d'une solution de chlorure double de cuivre et de potassium sur le carbure de fer ou les alliages qui en contiennent, permet de séparer, d'une manière à peu près quantitative, le carbone du carbure sous forme d'un résidu charbonneux (« carbone amorphe » ou composés organiques très condensés). Or ce résidu traité par l'acide nitrique au demi à l'ébullition, donne des solutions brunes semblables à celles obtenues dans l'essai Eggertz. De plus cette réaction s'obtient également avec la plupart des « carbones amorphes », mais d'autant moins facilement qu'ils ont été plus calcinés.

Ainsi le charbon de sucre, qui n'est oxydable par l'acide nitrique de densité 1,33 que lorsqu'il a été peu calciné, peut, dans le cas contraire, être oxydé par le mélange de Brodie (acide nitrique fumant et chlorate de potassium) vers $60-70^\circ$ environ. Dans les deux cas, il suffit d'arrêter les réactions avant dissolutions complète et de traiter les résidus par de la soude diluée pour en extraire des substances, B dans le premier cas et B' dans le second, analogues entre elles et analogues aux deux substances étudiées précédemment, ainsi qu'en témoignent leurs propriétés et leurs analyses élémentaires données ici sous les mêmes réserves que plus haut :

	C	H	N	O	(par différence)
B.....	59,1	2,1	2,2	36,6	
B'.....	56,8	1,9	0,7	40,6	

On remarque que la proportion d'azote diminue dans la mesure où le milieu de formation est plus oxydant ; ceci joint au fait que tous ces corps dégagent de l'ammoniac par fusion avec HOK , semble justifier l'hypothèse que l'azote se trouvant dans ces corps provient de leur combinaison avec de l' NH_3 formé par réduction de NO_3H au contact de C. [Muller (3) a trouvé des traces d'ammoniac dans les produits de combustion du carbone dans la vapeur d'acide azotique.] On peut ajouter que la teinte des solutions alcalines des corps précédemment étudiés est d'un brun d'autant plus terne que la teneur en azote est plus faible.

Les conditions expérimentales dans lesquelles on a obtenu le corps B' (mélange de Brodie) sont celles où le graphite donne de l'oxyde graphitique, corps d'aspect physique différent de ceux décrits jusqu'ici ; mais de composition chimique analogue, comme le montrent les résultats analytiques ci-dessous obtenus par Balbiano (4) sur des échantillons d'oxyde graphitique préparés en traitant divers graphites par le procédé de Brodie ou sa variante, le procédé Staudenmaier :

	C	H	O	(par différence)
Procédé Brodie.....	56,51 à 57,69	1,52 à 1,75	40,96 à 41,74	
Procédé Staudenmaier...	57,19 à 59,76	1,35 à 1,66	38,85 à 41,20	

L'azote ne figure pas dans ces analyses ; mais il n'y a pas là

une différence très importante si l'on s'en rapporte à l'hypothèse énoncée plus haut sur la présence d'azote dans les quatre premiers corps et au fait qu'il n'y a que 0,70/0 d'azote dans la substance B'.

De plus Balbiano a constaté que l'oxyde graphitique chauffé à 200° dans le vide se décompose sans déflager en donnant un dégagement gazeux formé de CO_2 , CO et H_2O .

On sait d'autre part que l'oxyde graphitique déflage par chauffage brutal en donnant ce que Berthelot a appelé l'oxyde pyrographitique; ce corps noir très léger serait, pour certains auteurs, du graphite car il fournit à nouveau de l'oxyde graphitique avec le réactif de Brodie et sa densité, prise par la méthode de Le Chatelier et Wologdine (5), est égale à 2,255 comme celle du graphite, pour d'autres ce serait du carbone amorphe.

Or j'ai constaté que ce corps redonnait en effet un peu d'oxyde graphitique par action du réactif de Brodie mais qu'il pouvait également être partiellement oxydé par l'acide nitrique seul en donnant des corps semblables à ceux précédemment étudiés.

Ceci peut s'expliquer assez facilement si l'on admet l'hypothèse de nombreux auteurs, appuyée en particulier sur des spectrogrammes de rayons X, et suivant laquelle les « carbones amorphes » les plus purs, comme le charbon de sucre bien calciné, seraient des graphites microcristallins. L'oxyde graphitique serait en effet un graphite dans lequel les feuillets auraient seulement été écartés (leur distance est presque doublée) par introduction de molécules étrangères; le départ brutal de ces molécules par chauffage rapide détruirait l'édifice cristallin en laissant un mélange de « carbone amorphe » ou graphite microcristallin et de cristaux de graphite encore assez gros pour redonner de l'oxyde graphitique.

On trouvera ci-contre des spectrogrammes de rayons X obtenus grâce à l'obligeance de M. Fournier et à la collaboration de M. Rassat; j'y ajouterai quelques remarques de détail :

a) La faible intensité du spectrogramme de l'oxyde pyrographitique est due à son extrême légèreté et aux difficultés rencontrées pour le tasser suffisamment.

b) Sur l'épreuve photographique correspondant à la substance A, on ne distingue qu'un cercle très flou; sur le cliché initial on peut distinguer un deuxième cercle plus faible.

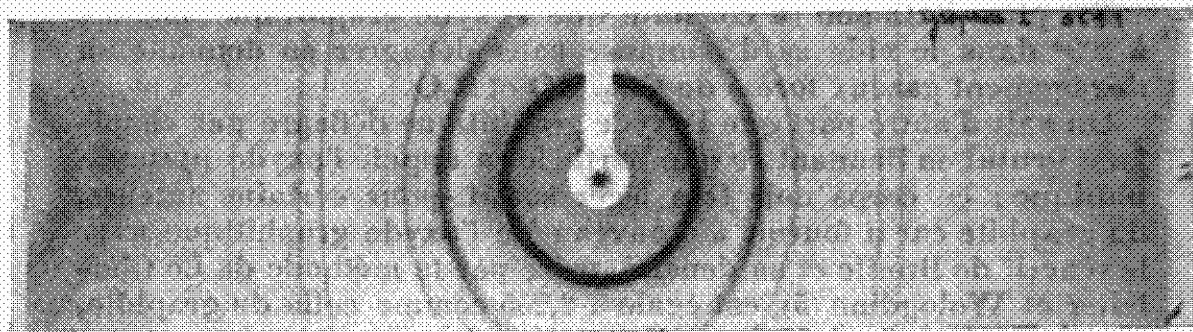
c) Les taches que l'on peut voir sur le spectrogramme de l'oxyde graphitique sont situées sur des cercles de mêmes rayons que ceux du spectrogramme du graphite et sont dus vraisemblablement à des cristaux de graphite non transformés.

Des diverses remarques qui font l'objet de ce Mémoire on peut tirer les conclusions suivantes :

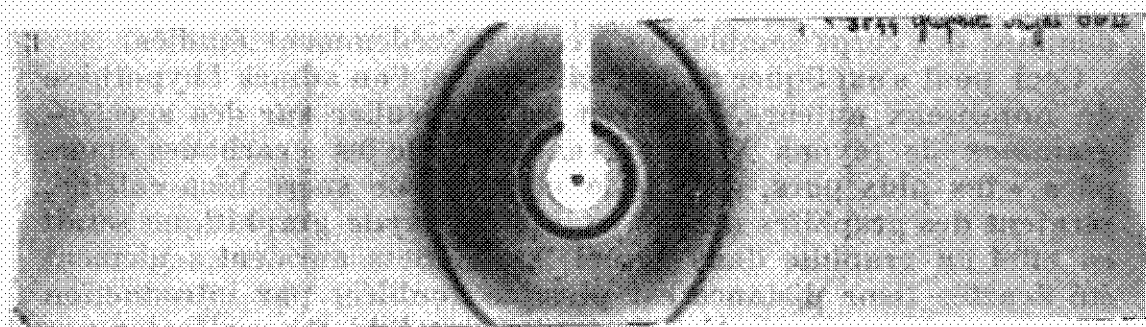
1° Les corps organiques obtenus par action de l'acide nitrique sur le carbure de fer (et d'autres carbures métalliques, comme Ni_3C par exemple) sont analogues à ceux obtenus par action de l'acide nitrique sur la plupart des « carbones amorphes ».

On peut donc supposer que l'action de l'acide nitrique sur Fe_3C se décompose comme suit :

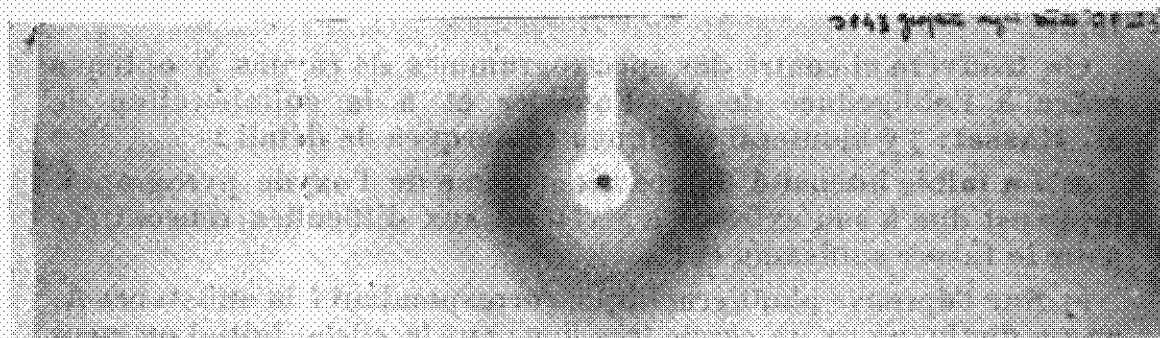
a) Attaque du fer et libération de carbone (ou de composés organiques très condensés) ;



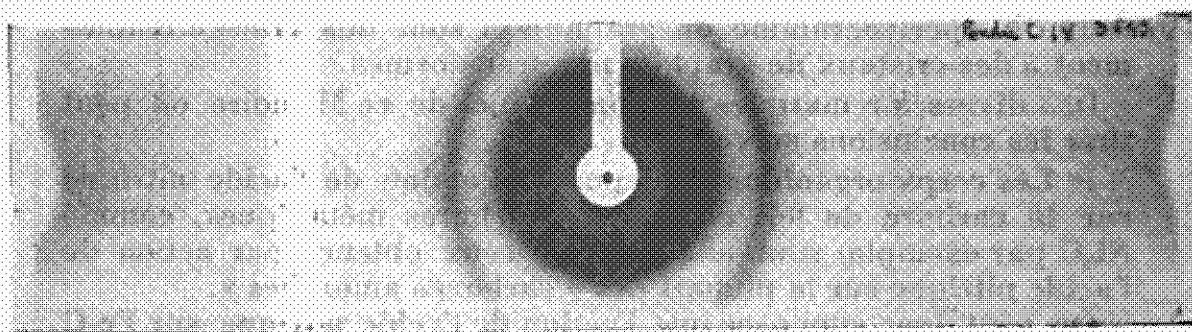
Graphite.



Oxyde graphitique.

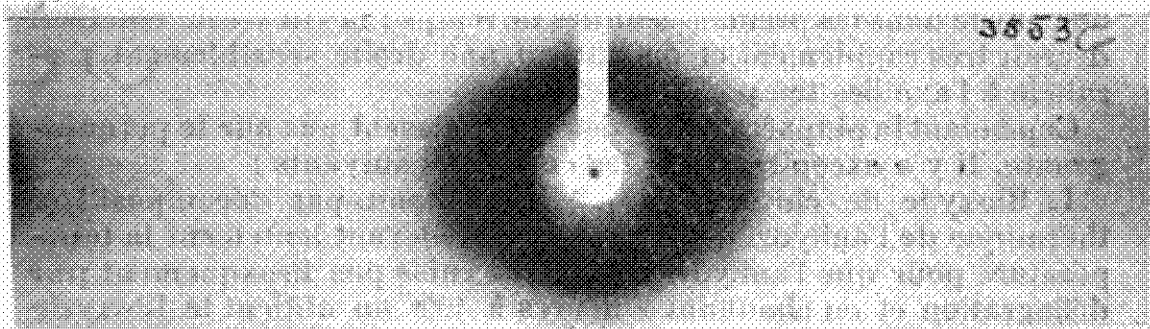


Oxyde pyrographitique.



Charbon de sucre.

b) Action sur ce « carbone amorphe » de l'acide nitrique donnant lieu à la formation de substances organiques passant en solution brune, dont la coloration peut s'atténuer jusqu'à disparaître par oxydation prolongée.



Corps A.

2° L'oxyde graphitique, produit d'oxydation du graphite, est chimiquement analogue aux produits d'oxydation des « carbones amorphes ».

3°) Tous les corps organiques obtenus par oxydation de « carbones amorphes » sont analogues comme propriétés et compositions élémentaires aux corps obtenus dans divers essais d'oxydation de la houille (6) (7) et aux « substances humiques » extraites de l'humus du sol, de la tourbe ou des lignites; leurs compositions élémentaires ne diffèrent sensiblement que pour l'hydrogène dont la teneur est plus forte dans les substances humiques.

Il serait intéressant de préciser ces analogies.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. TRAVERS et R. DIEBOLD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 692.
- (2) H. A. BAHR et Th. BAHR, *Ber.*, 1928, 61, 2177 et 2465.
- (3) MÜLLER, *Z. Angew. Chem.*, 1920, 33, 40.
- (4) L. BALBIANO, *Bull. Soc. Chim.* 1916, 49, 191.
- (5) G. CHARPY, *C. R.*, 1909, 148, 920.
- (6) N. M. KARAVAYEV, I. B. RAPOPORT et V. A. HOLLER, *Khimia, Tverdovo Topliva*, 1933, 4, 215-235.
- (7) F. FISCHER, K. PETERS et W. CREMER, *Brennstoff Chem.*, 1933, 14, 184-187.
- (8) J. VAUTHRIN, *C. R.*, 1939, 208, 1154.

(Laboratoire Central
des Fabrications d'Armement.)

N° 167. — Action des oxydes sur les solutions diluées de permanganate de potassium; par E. MONTIGNIE.

(6.5.1939.)

Nous avons étudié précédemment (1) l'action des sulfures sur des solutions au millièème de permanganate. Il nous a semblé inté-

(1) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939.

ressant d'examiner l'action des oxydes, étude ébauchée par G. Rapin (2) qui a signalé l'action des oxydes de plomb, de manganèse et d'étain : PbO_2 , MnO_2 , SnO_2 .

La courbe de la réaction de MnO_2 sur le permanganate au millièrne nous montre, comme dans le cas des sulfures, l'action rapide de l'oxyde dans les premières unités de temps ; la vitesse de réaction décroît très rapidement et on obtient une droite sensiblement parallèle à l'axe des temps.

Cependant la plupart des oxydes ne réagissent pas sur le permanganate. Il y a exception pour les composés suivants :

1. Bioxyde de chrome $\text{CrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtenu par décomposition thermique de l'anhydride chromique. En élevant lentement la température pour que l'anhydride ne se détruise pas brusquement par déflagration et en chauffant 2 heures à 400° on obtient le bioxyde $\text{CrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noir après avoir traité le résidu par l'eau pour enlever l'anhydride chromique.

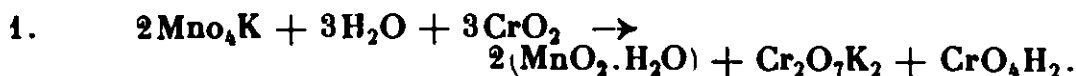
2. L'oxyde cuivreux Cu_2O et son hydroxyde HOCu .

3. L'oxyde stanneux SnO et son hydroxyde $(\text{HO})_2\text{Sn}$.

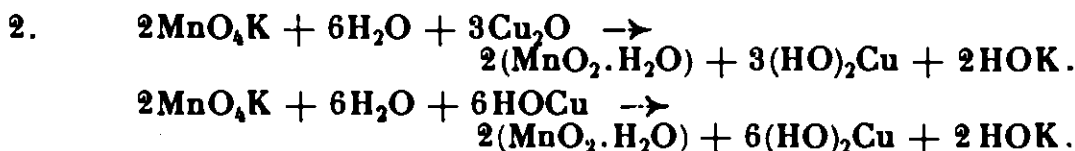
4. L'hydroxyde d'uranyle hydraté $(\text{HO})_2\text{UO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5. L'oxyde d'uranium vert ou uranate uraneux U_3O_8 .

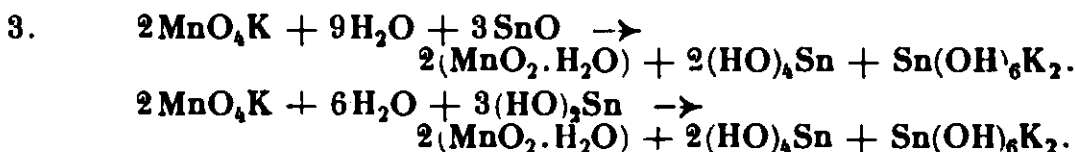
Ces composés réagissent nettement à la température ordinaire. Nous obtenons les réactions suivantes :



la liqueur jaune orange obtenue possède une réaction acide.



la liqueur obtenue a une réaction nettement alcaline.



la solution incolore est légèrement acide.

Nous étudierons plus particulièrement le cas des oxydes et hydroxydes cuivreux et stanneux.

1. Oxyde et hydroxyde cuivreux.

L'oxyde cuivreux a été obtenu par voie humide en réduisant une solution tartrique alcaline de sel cuivrique par le glucose ; le composé rouge est séché à l'étuve à 100° .

(2) G. RAPIN, 1929, C. R., 189, 18, 699.

L'hydroxyde cuivreux est obtenu de la façon suivante :

On dissout de l'oxyde cuivrique dans de l'acide chlorhydrique $d = 1,12$, on ajoute de la poudre de cuivre et une spirale de cuivre. On bouche le ballon, la solution abandonnée pendant quelques jours et traitée par la potasse donne un précipité jaune d'hydroxyde qu'on sèche dans le vide sous l'acide sulfurique.

25 cm³ de solution au millième de permanganate de potasse sont agités pendant des temps variables avec des masses croissantes d'oxyde ou d'hydroxyde. On obtient les tableaux suivants :

Action de l'oxyde cuivreux sur la solution de MnO_4K au millième.

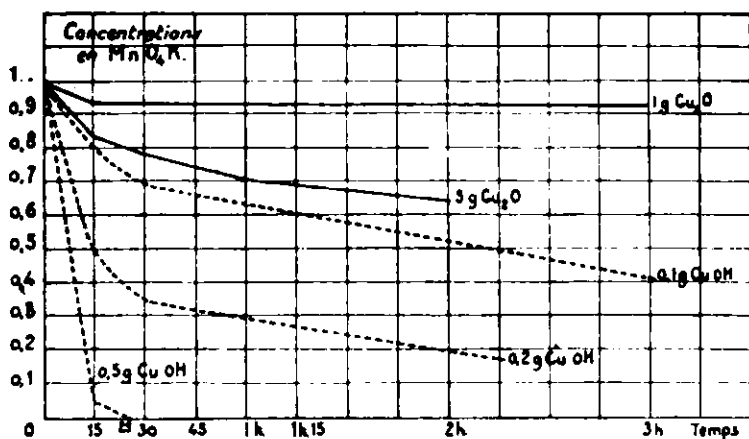
Concentration en MnO_4K par litre après :

Masses de Cu_2O	Initiale	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.	3 h.
1 g.	1	0,937	0,937	0,937	0,937	0,937
3 g.	1	0,833	0,775	0,708	0,640	

Action de l'hydroxyde cuivreux sur la solution de MnO_4K au millième.

Concentration en MnO_4K par litre après :

Masses de $CuOH$	Initiale	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.	3 h.
0,10 g.	1	0,803	0,681	0,612	0,529	0,420
0,20	1	0,500	0,357	0,290	0,200	
0,30	1	0,050	0	—	—	—



Action des oxyde et hydroxyde cuivreux sur la solution au millième de MnO_4K (Courbes 1).

2. Oxyde et hydroxyde stanneux.

L'oxyde stanneux a été obtenu par la méthode de Frankel en ajoutant une liqueur de carbonate de soude à une solution acide de chlorure stanneux jusqu'à coloration rouge à la phénolphthaléine et portant 3 heures à l'ébullition: la poudre brune obtenue est lavée par décantation et séchée à 100°.

L'hydroxyde stanneux est obtenu par l'action d'une solution de

potasse sur une solution de chlorure stanneux. On sèche le précipité dans le vide sous l'acide sulfurique.

On utilise comme dans le cas précédent 25 cm³ de solution de permanganate au millième et on obtient les résultats suivants :

Action de l'oxyde stanneux sur la solution de MnO_4K au millième.

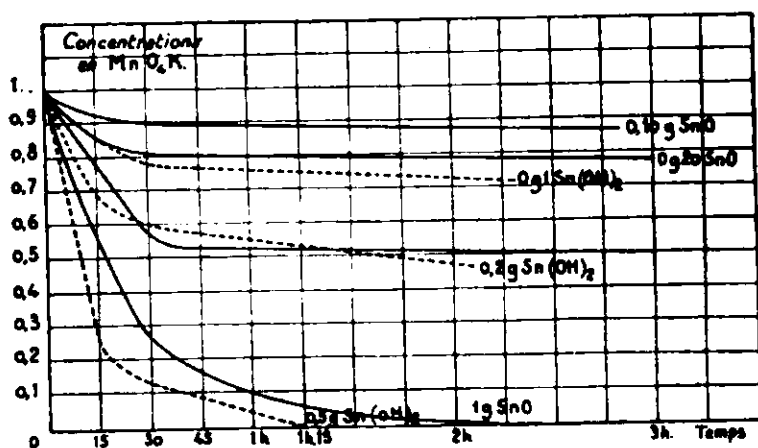
Concentration en MnO_4K par litre, après :

Masses de SnO	Initiale	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.	3 h.
0,10 g.	1	0,926	0,907	0,880	0,870	0,865
0,20		0,854	0,807	0,800	0,798	0,795
0,50		0,608	0,562	0,528	0,515	0,500
1 g.		0,310	0,248	0,100	traces	0

Action de l'hydroxyde stanneux sur la solution de MnO_4K au millième.

Concentration en MnO_4K par litre, après :

Masses de $Sn(OH)_2$	Initiale	15 min.	30 min.	1 h.	2 h.	3 h.
0,10 g.	1	0,854	0,785	0,765	0,733	0,700
0,20		0,687	0,602	0,558	0,473	0,400
0,50		0,240	0,140	0,050	0	0



Action des oxydes et hydroxyde stanneux sur la solution au millième de MnO_4K (Courbes 2).

L'examen des différentes courbes montre que :

1. Les oxydes cuivreux et stanneux sont oxydés par la solution permanganique et que cette oxydation est beaucoup moins rapide que celle de MnO_2 , signalée par G. Rabin.

2. Les hydroxydes cuivreux et stanneux sont beaucoup plus actifs que les oxydes correspondants, en particulier l'hydroxyde cuivreux.

3. Les vitesses de réaction sont très grandes dans les premières unités de temps, elles décroissent ensuite assez rapidement et les courbes tendent à devenir parallèles à l'axe des temps ; ceci est dû au fait que l'hydrate de bioxyde de manganèse enrobe progressivement l'oxyde ou l'hydroxyde qui ne peuvent plus réagir.

(Laboratoire de l'auteur, 112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

N° 168. — Sur les poids atomiques des éléments naturels et de leurs isotopes; par Raymond LAUTIÉ.

(10.5.1939.)

Extension de la règle $(P - Z) = 2x$ aux divers isotopes d'ordre Z et de poids atomique P . Conséquences. Discussion sur le nombre entier (x).

Chaque élément chimique de numéro atomique Z a pour poids atomique P_0 . Alors que Z est un nombre entier — défini en particulier par la loi de Moseley —, au contraire P_0 ne l'est que rarement, même d'une façon approchée. Voici pourtant quelques exemples, où l'écart n'atteint pas $\pm 0,04$, d'après les données officielles de 1938 :

H; He; C; N; O; F; Na; Al; P; S; Ca; Cr; Mo; Bi; Ra.

En mettant à part les trois inversions classiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Co et Ni} \\ \text{Te et I} \\ \text{A et K} \end{array} \right.$$

le poids atomique P_0 croît avec Z assez régulièrement. La courbe représentative (P_0, Z) présente de faibles dentelures et reste comprise, sauf pour l'hydrogène, ($P_0 = Z = 1$), entre les droites $2Z$ et $3/3Z$. Avec les éléments légers, elle avoisine $2Z$; mais dès le scandium, elle croît plus rapidement. Pour certains éléments ($Z < 21$), on a très sensiblement $P_0 = 2Z$, à savoir :

He; C; N; O; S; Ca, tous forcément cités dans l'énumération précédente.

La plupart sont des constituants fondamentaux de l'air, de l'écorce terrestre et de la cellule vivante.

Dans la classification générale de correspondance (R. Lautié, *B. S. C.*, 1939, 6, 680), si trois éléments successifs d'une même verticale, ont entre eux une différence de numéros atomiques égale à dix-huit, la moyenne des poids atomiques extrêmes vaut à peu près le poids atomique de l'élément intermédiaire.

Exemples :

↓	Al	Si	P	S	Cl	A	R	Ca
	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr
Y	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba

Même règle approchée dans le cas d'une différence d'ordre égale à huit :

Exemples :

↓	H	He	Li	Cl
	F	Ne	Na	Mg
Y	Cl	A	K	Ca

Dans une représentation graphique en fonction des poids atomiques des gaz nobles, ceux des éléments chimiques correspon-

dants se placent suffisamment près de part et d'autre des droites prévues pour qu'on retrouve *sans ambiguïté*, la classification que j'ai basée sur les alignements généralisés de Carlsohn et sur l'électronique. Les exemples ci-dessus sont en définitive une conséquence de cette règle.

Très souvent, l'élément naturel (P_0, Z) admet plusieurs isotopes de même numéro atomique Z , mais de poids P et d'abondance variables, de sorte que (P_0) n'est que très rarement un nombre entier bien que tous les P le soient, ou tout au moins très sensiblement.

Le nombre des isotopes d'un élément naturel est très variable. Il est égal à l'unité pour He; F; Na; P...; à sept pour le molybdène; à neuf pour le xénon et le mercure; à dix pour l'étain. Parmi tous les isotopes d'ordre Z , *trois apparaissent plus particulièrement importants* :

celui de poids P_1 minimum,
celui de poids P_2 , d'abondance maxima.
celui de poids P_3 maximum.

Actuellement P_2 est bien déterminé. Je citerai pourtant le gadolinium qui paraît avoir deux isotopes ($P_2=156$ et $P_2=158$) de même abondance 23 0/0. Pour P_1 et P_3 , quelques difficultés se présentent dès que l'abondance devient trop faible. Cependant, pour ces deux isotopes, l'ensemble des résultats doit être considéré comme bien acquis.

On peut avoir trois cas particuliers importants :

$P_1 = P_2 = P_3$	avec	He; Gl; F; Na; Al; P; Sc; V; Mn; As; Y; Nb; I; Cs, La; Pr; Tb; Ho; Tm; Lu; Ta; An; Bi; Th.
$P_1 = P_2$	avec	H; C; N; O; Ne; Mg; Si; S; Cl; K; Ca; Ni; Cu; Zn; Ga; Br; Rb; Zr; Ag; Sb; Nd; Er.
$P_2 = P_3$	avec	Li; B; A; Co; Sr; Rh; In; Te; Ba; Eu; Ct; Re; Os; Ir; Tl; U.

D'une façon générale, P_2 , de même que P_0 , croît avec Z suivant une courbe à légères dents de scie mais cependant assez régulière dans l'ensemble. Je signale pourtant quatre inversions :

A et K
Co et Ni
Se et Br
Te et I

Pour $Z < 21$, certains isotopes obéissent à $P_2 = 2.Z$. Ce sont He; C; N; O; Ne; Mg; Si; S et Ca. Les deux gaz nobles exclus, je trouve là des constituants fondamentaux de l'air, de l'écorce terrestre et de la cellule vivante. En éliminant l'hydrogène ($Z=1$; $P_2=1$), j'ai, comme avec P_0 , la double inégalité :

$$2Z \leq P_2 < \frac{8}{3}Z.$$

Plus précisément et de même que pour P_0 , j'admets que P_2 reste toujours proche de la courbe moyenne :

$$Y = 2.Z + \frac{6,4}{1000}.Z^2$$

Les P_2 obéissent aussi aux deux règles de la moyenne indiquées plus haut, avec la même approximation. En réalité, dans le premier cas — différence dix huit — il est plus exact de remplacer $\frac{P_2' + P_2''}{2} = P_2''$ par $P_2'' + 3 \geq \frac{P_2' + P_2''}{2} \geq P_2''$.

En ce qui concerne les groupes correspondants, les alignements des P_2 par rapport à ceux des gaz nobles, sont satisfaisants au même degré que ceux des P_0 . Cet ensemble de faits tient à ce que P_2 reste toujours très voisin de P_0 . *L'écart maximum positif ou négatif entre ces deux valeurs, en effet ne dépasse pas deux unités* dans les cas les plus défavorables. Les deux autres isotopes principaux P_1 et P_3 croissent assez régulièrement avec Z et sont simultanément pairs ou impairs en même temps que P_2 . Il ne faut pourtant pas demander trop de rigueur à ces deux remarques.

Il est manifeste que tous les P_2 , parmi les divers isotopes possibles ou réels, correspondent, dans les conditions physiques actuelles et de l'évolution générale des atomes, à la constitution interne la plus stable. *La différence « neutronique » ($P_2 - Z$) est un nombre pair* (R. Lautié, *B. S. C.*, 1938, **5**, 696; 1939, **6**, 387 et 678), avec pourtant deux exceptions certaines autant qu'imprévisibles :

Gl :	$Z = 4$;	$P_2 = 9$	abondance : 100 0/0.
N :	$Z = 7$;	$P_2 = 14$	abondance : 99,6 0/0.

et deux exceptions plutôt assez douteuses encore :

Xe :	$Z = 54$	$P_2 = 129$	abondance : 27,1 0/0.
Pt :	$Z = 78$	$P_2 = 195$	abondance : 35,3 0/0.

A une unité près, on a autant de Z pairs qu'impairs. D'après ma règle, pour les 92 éléments naturels possibles, on doit donc avoir autant de P_2 pairs qu'impairs. Sur les 83 éléments que j'ai pu étudier, correspondant à 43 Z pairs et 40 Z impairs, je trouve 41 P_2 pairs contre 42 P_2 impairs. L'approximation est fort bonne. A un Z pair correspond un P_2 pair; à un Z impair correspond un P_2 impair. Dans ma classification de correspondance, les Z d'un même groupe correspondant — même colonne verticale du tableau — sont tous pairs ou tous impairs. En conséquence, *dans chaque famille correspondante, les P_2 sont tous pairs ou tous impairs*. Dans le cas particulier et restreint où $P_2 = 2Z$, l'azote seul excepté, j'en déduis que Z est pair à son tour.

La relation fondamentale (1) traduit tous ces faits :

$$(1) \quad P_2 = Z + 2.x$$

où (x) est un nombre forcément entier et croissant assez régulièrement avec Z . *Il est plutôt impair*. Pour deux isotopes naturels normaux dont la différence entre les Z diffère de deux unités, la différence entre les P_2 , forcément multiple de deux, pour 54 cas

normaux étudiés, vaut 4 unités dans 24 cas ; 6 unités dans 17 cas ; 8 unités dans 6 cas ; 2 unités dans 3 cas ; 10 unités dans 2 cas ; 12 et zéro dans un seul cas. Il y a nette prédominance de 6 (31.4 0/0) et surtout de 4 (44,4 0/0).

Le cas le plus fréquent (44,4 0/0) :

$$P'_2 - P_2 = 4$$

$$Z' - Z = 2$$

rappelle (1) celui des éléments naturels radioactifs avec rayonnement α . Dans les familles radioactives de « l'uranium-radium » et du thorium, en éliminant RaE, les éléments de désintégration dont la vie moyenne dépasse dix heures suivent la règle [1] qui traduit ici encore un maximum de stabilité. Pourtant certains éléments à vie moyenne très faible et de ce fait très instables, peuvent la satisfaire. D'autre part, [1] s'applique au plus grand nombre d'éléments radioactifs. En conclusion, les transformations radioactives par rayonnement α , l'emportent sur celles par rayonnement β .

Je retrouve souvent pour $(P'_1 - P_1)$ et $(P'_3 - P_3)$ avec $(Z' - Z = 2)$, des résultats identiques à ceux donnés pour $(P'_2 - P_2)$. Ainsi la relation [1], déjà étendue aux corps radioactifs à longue vie, est plus générale qu'il ne paraît tout d'abord. Il est remarquable qu'elle puisse être satisfaite par beaucoup d'isotopes autres que P_2 . J'ai étudié 273 isotopes. 157 ont des P pairs et 116 des P impairs. Il y a donc un léger avantage en faveur des premiers (57 0/0). Les éléments à Z impairs ont 1 ou 2 isotopes et très rarement 3. Ce sont les Z pairs qui en possèdent le plus. Il faut enfin remarquer en passant que l'écart $(P_3 - P_1)$ parfois nul, est souvent important et atteint même 12 avec l'étain et le xénon ; mais reste bien en général, pair.

La règle [1], pour l'isotope P, devrait s'écrire (2) :

$$(2) \quad P = Z + 2.x \quad (x \text{ pouvant être nul})$$

Avec les Z impairs, en négligeant quelques rares éléments légers — H ; Li ; B ; Ne et K — la règle générale [2] est vérifiée. Avec les Z pairs, elle l'est fréquemment.

Pour les 273 isotopes considérés, la relation [2] est correcte 207 fois, c'est-à-dire dans 75 0/0 des cas. Elle traduit donc un fait physique indéniable. Les $(P - Z)$ neutrons non combinés à des positions, se trouvent rassemblés au centre du noyau, par couples, dans la majorité des cas. La stabilité interne de l'atome exige le plus souvent que le nombre des neutrons libres dans les isotopes d'un même élément naturel, varie par saut de deux, d'un isotope à l'autre. *La règle se trouve vérifiée, avec la précision la plus grande,*

(1) Beaucoup d'isotopes $(P + 4 ; Z + 2)$ semblent provenir d'isotopes $(P ; Z)$ par élimination d'un hélium. Mais ce cas, analogue à la radioactivité, type α , ne s'adresse qu'à des corps très stables, tout au moins dans les conditions actuelles les plus fréquentes.

(2) Tous les résultats sont extraits de la « Table Internationale des Isotopes stables pour 1937 » : B. S. C., 1937, 5, 1711 à 1718.

pour l'isotope P_2 le plus abondant, c'est-à-dire en définitive, le plus stable, (précision 4,8 0/0) pour l'isotope P_3 (précision 3,7 0/0) et pour P_1 (précision 9 0/0).

Remarque : Si l'on se rapporte aux horizontales de ma classification de correspondance, l'écart (X) des ($P_3'-P_3$) ou ($P_2'-P_2$) ou ($P_1'-P_1$), de deux éléments consécutifs d'une même famille correspondante ne dépend que de l'ordre des deux horizontales (n et $n+1$) considérées et non pas de l'ordre de leur verticale commune (m) :

$\Delta n = 2 - 1$	$15 < X < 18$	type Ne — He
$3 - 2$	$16 < X < 20$	— A — Ne
$4 - 3$	$42 < X < 48$	— Kr — A
$5 - 4$	$42 < X < 50$	— Xe — Kr
$6 - 5$	$86 < X < 92$	— Rn — Xe
$7 - 8$	$52 < X < 56$	— (104) — Rn

Ce tableau numérique montre que les battements entre les valeurs extrêmes des écarts, indépendants des éléments mais dépendants exclusivement de l'ordre des horizontales, sont relativement peu élevés. Ils permettent d'atteindre l'ordre de grandeur des poids atomiques inconnus. Les différences des types (Ne-He) et (A-Ne) sont pratiquement identiques. Mêmes conclusions pour celles des types (Kr-A) et (Xe-Kr). Pour les cinq premiers écarts, les valeurs extrêmes, surtout la plus élevée, sont sensiblement une fonction linéaire des différences des numéros atomiques.

CONCLUSIONS.

La relation $(P - Z) = 2 \cdot x$ est satisfaite pour 75 0/0 environ des isotopes des éléments naturels d'ordre Z et de poids P , le nombre entier (x) positif ou nul, donnant le nombre de couples de neutrons non liés à des positons. Elle s'applique aux éléments radioactifs de vie moyenne élevée et enfin avec une précision très satisfaisante (4,8 0/0) aux isotopes P_2 d'abondance maxima. Elle reste valable pour quelques éléments radioactifs à vie brève, surtout pour les isotopes naturels P_3 de poids atomique maximum (précision 3,7 0/0) et même pour les isotopes P_1 de poids minimum (précision 9 0/0).

Donc, les conditions générales d'équilibre du noyau atomique exigent très souvent, l'assemblage par couples des neutrons libres. Les isotopes P_2 et les corps radioactifs à longue vie, ce qui, dans les deux cas, représente l'édifice intraatomique très stable, sinon le plus stable, obéissent à ma règle, avec une exactitude convenable. D'autres isotopes pourtant apparemment moins stables, la suivent aussi. Si elle est nécessaire pour une grande stabilité, elle ne la caractérise pas cependant. Il est à mon avis, remarquable que les deux isotopes extrêmes P_1 et P_3 d'un même élément naturel, correspondant pour l'équilibre, au minimum et au maximum de couples possibles de neutrons libres à côté des Z protons, la satisfassent aussi bien ou presque aussi bien que l'isotope P_2 , *a priori* le plus stable, alors même qu'ils peuvent avoir une abondance très faible. Donc les exceptions à ma règle ne proviennent le plus fréquemment que des isotopes intermédiaires entre P_1 et P_3 , P_2 étant

exclus. En effet, sur les 273 isotopes des 83 éléments naturels, l'ensemble P_1 , P_2 , P_3 , entrant pour 163, vérifie [2], 153 fois (précision 5,5 0/0) alors que les 110 autres isotopes la suivent 54 fois et l'infirmement 56 fois,

(Institut chimique de Montpellier.)

N° 169. — Note de laboratoire. — La bensyl-laethio-urée et son application pour l'identification des acides organiques; par Stig VEIBEL et Kaj OTTUNG.

(6.6.1939.)

Dans un mémoire précédent (1) l'un de nous a proposé de se servir du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée comme réactif analytique pour l'identification des acides organiques, et nous avons indiqué un mode opératoire qui le plus souvent permet la préparation des sels du réactif avec les divers types des acides organiques. Quelques acides s'opposant à la formation de sel avec le réactif d'après le procédé indiqué, nous nous sommes proposés d'essayer de trouver des conditions convenables pour la préparation même dans de tels cas. Il faut dire tout de suite qu'en ce qui concerne les acides aminés aliphatiques et quelques di- et polyacides aliphatiques les solubilités des sels, dans l'eau et dans les dissolvants organiques, semblent être telles, que la préparation de ces sels est rendue impossible ou du moins si compliquée que la méthode n'a pas de signification analytique.

Au moment où nous avons publié notre mémoire mentionné plus haut nous avons cherché en vain dans la littérature des indications précises concernant l'application du réactif pour l'identification des acides carboniques. Maintenant nous avons trouvé par hasard, que, deux ans avant notre mémoire, sensiblement le même procédé que celui indiqué par nous a été proposé par M. John J. Donleavy (2), qui a donné le nom de « sels de S-benzyl-thiuronium » aux sels préparés à l'aide du chlorhydrate de benzyl-isothio-urée (« S-benzyl-thiuronium chloride ») et des acides organiques. Nous regrettons vivement que ce mémoire nous ait échappé, et nous tenons à signaler la priorité de M. Donleavy.

La seule différence entre le procédé de M. Donleavy et celui proposé par nous est, que selon lui il faut ajouter de la soude à la solution de l'acide jusqu'à ce que la solution soit neutralisée (indicateur : phénolphthaléine), tandis que nous recommandons de n'en ajouter qu'une quantité insuffisante pour la neutralisation complète de l'acide, en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur. Nous sommes d'avis que le procédé proposé par nous est le meilleur, car sous les conditions indiquées par M. Donleavy, la bensyl-isothio-urée se décompose, en tout cas partiellement, sous formation de benzylmercaptan.

Nous avons maintenant préparé les sels d'encore 15 acides organiques avec la benzyl-isothio-urée, et nous donnons dans le tableau

ci-dessous les points de fusion des sels ainsi que leurs analyses, qui montrent que les sels sont purs.

Parmi les acides examinés par nous dans nos deux mémoires se trouvent quelques-uns qui ont été étudiés aussi par M. Donleavy. Les points de fusion trouvés par nous sont généralement de quelques degrés supérieurs à ceux trouvés par lui.

TABLEAU.

Sels des acides organiques avec la benzyl-isothio-urée.

Acide	F.	g.	cm ³ ClH 0,098 g	M		Sel acide ou neutre
				calc.	trouvé	
Acide malique (d,l).....	159-160	0,0840	7,34	466,4	463,6	Neutre
— mucique.....	194-195	0,2404	17,89	542,4	544,4	—
— monochloroacétique.....	159-160	0,1581	12,24	260,6	261,4	—
— dichloroacétique.....	178-179	0,2565	17,57	295,1	295,8	—
— trichloroacétique.....	148-149	0,1709	10,53	329,5	328,2	—
— α-bromopropionique.....	158-159	0,2367	15,04	319,1	318,4	—
— azélaïque.....	163-164	0,1260	9,82	520,4	519,6	—
— o-toluique.....	145-146	0,2151	14,38	302,2	302,6	—
— p-oxybenzoïque.....	143-145	0,1923	12,84	304,2	303,2	—
— α-oxynaphtoïque.....	158-159	0,2878	16,40	354,2	355,0	—
— p- —.....	216-217	0,2950	16,90	354,2	353,4	—
— phthalique.....	157-158	0,2007	16,29	498,4	499,2	—
— isophthalique.....	215-16	0,1207	7,32	332,4	334,2	Acide
— téréphthalique.....	202-206	0,1244	10,10	498,4	499,2	Neutre
— pyromucique.....	211-212	0,2112	15,40	278,2	277,6	—

Parmi ces sels nous mentionnons tout spécialement les sels des trois acides phthaliques qui ont des points de fusion assez éloignés l'un de l'autre, de sorte que, à l'aide des sels, on a une méthode convenable pour la distinction entre les trois acides. Il faut admettre que la préparation du sel de l'acide isophthalique doit présenter des difficultés, car c'est le sel acide qu'on peut isoler à l'état de pureté, et si l'on se sert d'une quantité du réactif suffisante pour la formation du sel normal, on verra se déposer une huile lourde, qui n'est que difficilement cristallisable.

Nous rappelons que dans le cas de l'acide sulfosalicylique 1 : 2 : 5 et aussi de l'acide benzoïque-*m*-sulphonique ce sont les sels acides que l'on peut isoler. Il semble donc que deux groupements acides en position méta dans le noyau benzénique favorisent la formation des sels acides.

Les acides dont nous n'avons pas réussi de préparer les sels sont : glycine, taurine, phénylalanine, l'acide tartrique, l'acide citrique et l'acide éthylène-tétracarbone.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) S. VEIBEL et H. LILLELUND, *Bull. Soc. Chim.*, 1938 (5), 5, 1153.
- (2) JOHN J. DONLEAVY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1005.

(Laboratoire de Chimie de l'Université de Copenhague).

N° 170. — Contribution à l'étude de la préparation catalytique de la propanone; par A. TIAN et M^{lle} S. VIAN.

(14 5.1939.)

Les auteurs ont étudié la transformation de l'éthanoïque en propanone du point de vue quantitatif (rendements, production horaire, concentration du liquide condensé). Ils se sont attachés à fixer d'une manière précise les conditions de la catalyse par les acétates alcalino-terreux.

La conversion des acides en cétones a fait l'objet de nombreux travaux. La seule préparation de la propanone à partir de l'acide acétique a été étudiée dans beaucoup de mémoires consacrés, pour la plupart, aux procédés catalytiques.

Il peut donc paraître inutile de décrire de nouvelles expériences répétant des opérations presque classiques. En réalité si qualitativement un grand nombre de catalyseurs ont été essayés, l'étude quantitative de la transformation ne semble pas avoir retenu particulièrement l'attention des chercheurs. Les données numériques sur la production d'acétone ne manquent pas, sans doute : mais elles sont relatives à des recherches dont les conditions de réalisation sont insuffisamment précisées. Le point de vue quantitatif est cependant essentiel lorsqu'il s'agit de produire industriellement un corps dont l'importance pratique est très grande. C'est cette raison qui nous a amenés à reprendre l'examen de cette question sur le désir exprimé par le général Colin, directeur de la Poudrerie de St-Chamas.

Les chercheurs qui se sont occupés de la transformation des acides en cétones sont en effet quelquefois en complet désaccord. Des controverses très vives se sont même élevées au sujet de l'efficacité relative de divers catalyseurs. Les écarts constatés sont vraisemblablement plus apparents que réels, et dus comme nous le disions, au manque de précisions indispensables aux expériences.

La principale indication qui fait défaut est la durée d'action d'un catalyseur lorsque, comme c'est toujours le cas, on fait passer sur cet agent, sous forme de courant gazeux, la vapeur acide à convertir. L'effet du catalyseur ne devient indépendant de cette durée qu'à partir d'une certaine valeur τ qui permet d'atteindre, à la précision des mesures chimiques, l'état final auquel aboutit la transformation du système. L'évaluation précise de la durée *minimum* τ est certainement impossible, puisqu'il s'agit d'être conduit à un état lui-même peu précis. Aussi est-il utile de dépasser ce temps minimum pour arriver à définir parfaitement une expérience, quant au facteur durée, lorsque l'état final seul est intéressant. Souvent on croit préciser la durée de la catalyse (ce qui est nécessaire lorsqu'elle est inférieure à τ) en indiquant le poids de vapeur passant par unité de temps dans un tube de longueur donnée : cette durée n'est ainsi nullement définie. Elle ne

peut l'être qu'en fixant bien d'autres données et notamment la section *libre* du tube à catalyse, c'est-à-dire la section du tube déduction faite de la place occupée par le catalyseur. C'est le temps réel de passage qui est l'élément essentiel et qui n'est indiqué nulle part, même comme ordre de grandeur. Sans doute l'évaluation rigoureuse de ce temps est très difficile, car il faut connaître la température, et (si la réaction ne s'effectue pas à volume constant) l'état chimique *dans chaque section du tube*. Mais, à défaut, on doit s'attacher à bien préciser les conditions d'une expérience pour permettre au moins de la reproduire. Dire, par exemple, que le catalyseur est disposé « en trainée » dans un tube horizontal laisse supposer une libre circulation des gaz au-dessus du catalyseur : comment dans ces conditions est-il possible de définir la durée d'action de ce dernier, et peut-on même simplement reproduire une expérience ?

Mais il est encore d'autres considérations susceptibles de créer des divergences dans les résultats d'une même expérience. Il s'agit du sens du mot *rendement*.

Un rendement, rapport de la quantité obtenue à celle que l'on pourrait obtenir, est relatif soit à une *réaction envisagée* en elle-même (rendement théorique), soit à une *opération particulière* (rendement effectif ou réel). S'il s'agit du rendement théorique d'une transformation chimique, on obtient évidemment 100 0/0 dans le cas d'une réaction unique et complète, et un nombre moindre si la réaction est limitée ou accompagnée d'autres réactions secondaires ; s'il s'agit au contraire du rendement effectif relatif à une expérience, sa valeur est représentée par un nombre, nécessairement inférieur au rendement théorique, qui dépend *essentiellement* des conditions de réalisation : il est alors capital que celles-ci soient exactement précisées.

Il est également important pour caractériser une opération de donner des indications sur la *production horaire*, terme quelquefois confondu bien à tort avec rendement, car il s'agit de grandeurs tout à fait différentes. La production horaire, ou vitesse de préparation, est une quantité qui est peut-être sous la dépendance encore plus grande des conditions expérimentales et qui n'a encore absolument aucun sens si toutes les indications nécessaires ne sont pas données. Cet élément constitue pourtant un renseignement fort utile. Lorsque, par exemple, on peut retirer aisément les réactifs non transformés du produit brut de la transformation chimique, pour les faire rentrer dans le cycle des opérations, la question du rendement peut passer au second plan des préoccupations du fabricant qui s'intéresse alors avant tout à la production horaire.

Il est enfin une dernière observation à faire, à propos de la conversion des acides en cétones, sur le mécanisme des pyrolyses. Des auteurs s'évertuent à distinguer et à bien séparer certaines transformations qualifiées de « primaires », d'autres qui, dans leur esprit, ne s'effectueraient qu'après, et désignées par eux « réactions secondaires ». Si, comme il est probable et de plus en plus admis, il y a essentiellement libération, aux températures élevées, d'atomes et de radicaux libres, ces derniers s'associent ensuite au hasard

des rencontres et au gré des affinités, en molécules nouvelles et complexes, en équilibre elles-mêmes avec ces mêmes éléments. Les véritables réactions primaires seraient ainsi le démembrement des réactifs en atomes ou groupes d'atomes; les réactions secondaires, leur regroupement. D'ailleurs, les édifices moléculaires complexes ne se font vraisemblablement pas d'emblée, à partir de ces éléments, mais plus probablement par stades successifs, car ce sont les réactions les plus simples comme mécanisme, celles dont l'ordre est le plus faible, qui ont le plus de chance de se réaliser avec de grandes vitesses.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Choix, préparation et disposition du catalyseur.

Puisqu'il paraît bien établi que le mécanisme de la catalyse par les carbonates alcalino-terreux comporte, d'après l'hypothèse première de Conroy (3), le passage par le stade acétate, dont la pyrolyse fournit l'acétone avec retour à l'état primitif, il semblait indifférent de partir d'un carbonate ou d'un acétate de ces métaux.

Le carbonate de calcium si commun nous a paru d'abord tout indiqué, et c'est avec ce catalyseur que nous avons fait nos premiers essais. Il était pris sous forme de craie à cause de sa porosité. Mais nous n'avons pas tardé à l'abandonner à cause du foisonnement qu'il subit et qui entraînait au bout de peu de temps l'obstruction du tube à catalyse. Ce gonflement a été constaté par Senderens avec du marbre (7). Comme nous tenions essentiellement à avoir un dispositif catalytique déterminé et facilement reproductible, il était impossible de ménager un canal comme certains auteurs l'ont fait. Nous avons pu imposer au catalyseur une forme invariable en le supportant par un corps poreux inattaquable, la pierre ponce en grains. Celle-ci était imprégnée d'abord de chlorure de calcium, puis plongée dans une solution de carbonate de sodium, et enfin lavée. Ces opérations relativement compliquées ont été vite abandonnées par la suite et remplacées par une simple imprégnation avec une solution d'acétate. Puisque nous n'aurons plus à revenir sur le catalyseur carbonate disposé sur la pierre ponce, disons ici que les résultats obtenus, toutes choses égales d'ailleurs, étaient les mêmes que ceux relatifs au catalyseur acétate.

Pour fixer les conditions matérielles de la catalyse, il faut préciser avec la teneur en acétate du support, la nature de celui-ci : état de la pierre ponce, grosseur des grains. La texture de ce minéral, toujours très poreux, peut varier. Aussi est-il utile d'indiquer que la densité apparente, quotient de la masse par le volume déplacé dans un liquide qui ne mouille pas la ponce (mercure), était de 0,61 pour l'échantillon employé. Cette ponce est fragmentée en grains dont les dimensions moyennes sont de 3 à 4 mm. : pour mieux préciser on peut indiquer que des lots de 400 grains pesaient 10 g., 85 ± 0 g., 4. Enfin le rapport de l'espace vide intergranulaire au volume total (volume mesuré dans un simple vase gradué) a été trouvé égal à 0,41. Il en résulte que dans

toutes nos expériences le tube à catalyse ayant une section de $2,4 \text{ cm}^2$ (déduction faite du petit tube axial contenant la soudure pyrométrique), la section du libre passage des gaz a été ramenée à $2,4 \times 0,41$, soit, très approximativement, 1 cm^2 .

Dans la plupart des cas l'acétate était mis en quantité *surabondante*, sauf bien entendu dans les expériences où on étudiait précisément l'influence de la teneur de la ponce en substance active : par exemple dans un grand nombre d'essais faits à la température optimum de 620° , les 40 g. de ponce contenaient 16 g. d'acétate de calcium, soit 4 fois la teneur à partir de laquelle le catalyseur a déjà produit son plein effet, ainsi qu'il résulte de nos expériences. En employant le catalyseur en tel excès (catalyseur qualifié de *normal* dans ce qui suit) on parvenait à éliminer complètement l'influence de petites variations accidentelles et inévitables dans la composition du catalyseur. De la sorte les expériences se trouvaient parfaitement définies quant à ce facteur.

Avec l'acétate de baryum le catalyseur normal comportait 30 g. de ce sel pour 40 g. de ponce.

Temps de réaction.

Si, comme nous l'avons vu la durée de la catalyse excède le minimum τ , le temps de réaction n'a pas besoin d'être précisé pour définir l'expérience. Mais dans tout autre cas cette donnée est nécessaire.

La durée de passage des réactifs à travers la colonne catalytique est souvent difficile à évaluer avec précision, mais on peut aisément déterminer son ordre de grandeur ou, ce qui importe surtout, fournir tous les éléments nécessaires pour préciser entièrement l'expérience à ce point de vue et la rendre reproductible.

La vapeur d'acide acétique n'étant pas appréciablement polymérisée aux températures employées, une molécule-gramme, soit 60 g. de ce liquide, occupe donc un volume $V = 22400 \cdot T/273 \text{ cm}^3$ à la température absolue T , sous la pression atmosphérique.

La section du tube à catalyse offerte au passage de la vapeur étant s (ici $s = 1 \text{ cm}^2$), le quotient V/s donne en cm la longueur occupée à T^0 par 1 molécule-gramme d'acide acétique. Ce nombre divisé par le temps t minutes de passage de cette molécule, donne la vitesse u en cm./minute du courant gazeux, lorsque la transformation chimique se fait à volume constant. Dans cette hypothèse, la durée δ (en minutes) de la catalyse est donnée par l'expression l/a , où l désigne la longueur de la colonne catalysante. On a donc :

$$\delta = \frac{273.1.s.t}{22400.T}$$

Mais la réaction de conversion d'acide en acétone s'accompagne d'une augmentation du nombre de molécules ($2\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$). Il en est de même d'autres réactions qui l'accompagnent (notamment de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$). Le

volume des gaz s'accroît à mesure que ceux-ci traversent le catalyseur; toutefois il serait certainement exagéré de réduire δ à la valeur moitié. Il paraît raisonnable d'évaluer la durée de la catalyse à $0,75 \delta$, l'erreur commise n'excédant certainement pas un à deux dixièmes, en valeur relative.

En tous cas, et c'est ce qui importe, si la durée δ n'est évaluée qu'approximativement, la connaissance exacte des quantités l , s , t et T permet de reproduire l'expérience.

Dans nos essais, $l = 30 \text{ cm}^3$, $s = 1 \text{ cm}^2$ et, dans la plupart des cas, on avait $T = 273 + 620^\circ$, avec $t = 120$ minutes. Ces données conduisent à la valeur $\delta = 0,049$: la durée de catalyse était ainsi d'environ 2 secondes.

Dispositif expérimental et marche des expériences.

1° *Tube à catalyse.* — Ce tube (pyrex ou porcelaine pour des températures de plus de 800°) a une longueur de 60 cm. et est chauffé sur 45 cm. Il contient une colonne catalysante dont la longueur efficace est de 30 cm. Les grains de pierre ponce doivent être tassés et comprimés entre deux tampons d'amiante placés aux extrémités afin d'éviter la formation spontanée d'un canal au-dessus des grains.

2° *Chauffage et production de vapeur.* — L'axe de la colonne catalysante est occupée par un petit tube dans lequel sont logés, jusqu'au milieu de la colonne, les fils de la soudure pyrométrique. La température centrale est ainsi connue, à 5° près; mais l'uniformité thermique n'est pas réalisée avec cette précision le long de l'axe : à 15 cm³ de part et d'autre du centre la température baisse de 25° pour un chauffage à 620° .

Le four, à résistance électrique, est réglé à environ 5° près.

La température la plus souvent utilisée est 620° (au centre); cette valeur « normale » est, comme on le verra, une valeur optimum.

Le chauffage du générateur de vapeur acétique est réglé généralement pour une distillation de 45 g. en 90 minutes (ce qui correspond à $t = 120$) : ce débit sera aussi appelé « normal ». Pour contrôler sa valeur en cours d'expérience et au besoin le ramener à la valeur désirée, la cornue génératrice est un cylindre gradué. Quant à la quantité totale de liquide distillé on l'obtient par pesée.

3° *Condensation et examen des produits de la catalyse.* — Toute expérience est précédée d'une opération de nettoyage du tube à catalyse. A cet effet on fait passer d'abord la vapeur en se plaçant exactement dans les conditions de l'expérience définitive, pendant 15 à 20 minutes, et on jette le liquide condensé. On commence alors l'expérience.

Les vapeurs sortant du tube traversent une série de boules immergées dans un bain à -5° . Le liquide condensé est recueilli, en évitant toute évaporation. On prend son volume et son poids.

On dose l'acétone par le procédé classique à l'iode, l'acide acétique en excès par volumétrie.

Les gaz ont été recueillis dans certaines expériences. On fait alors usage de la cuve à mercure pour la mesure de CO_2 et de la cuve à eau pour analyser les autres gaz. Le cétène était caractérisé et dosé après un séjour prolongé avec l'eau, par un titrage acidimétrique.

Dans toutes ces expériences l'acide acétique était à peu près la seule matière première. Le produit pur cristallisable ne subissait, par une nouvelle cristallisation fractionnée, aucune modification dans la valeur de ses constantes physiques.

Influence de la température.

Nous avons étudié comment se modifie le *rendement effectif* lorsque la température varie, toutes les autres conditions restant les mêmes. Ce rendement a été rapporté soit à l'acide distillé (r), soit à l'acide disparu (R).

La figure (1) représente les résultats obtenus avec le catalyseur normal à l'acétate de calcium et avec la vitesse normale de distillation. La teneur acétonique α , en grammes par litre du liquide condensé, est donnée en fonction de la température.

La figure (2) donne pour le catalyseur normal à l'acétate de baryum les résultats obtenus avec la même vitesse de distillation.

Dans toutes ces expériences, la vitesse de distillation étant de 30 grammes d'acide acétique par heure, la valeur de r en 0/0, multipliée par 0,3, donne la quantité d'acide acétique convertie en propanone dans ce même temps. La production horaire de cette cétone est donc $0,3 \cdot r \cdot 58/120 = 0,145 \cdot r$. La courbe r donne donc, au facteur près 0,145, la production horaire.

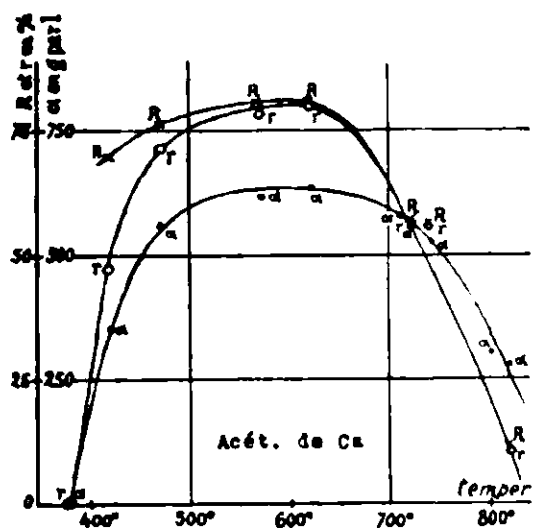


Fig. 1.

Catalyseur à l'acétate de calcium.

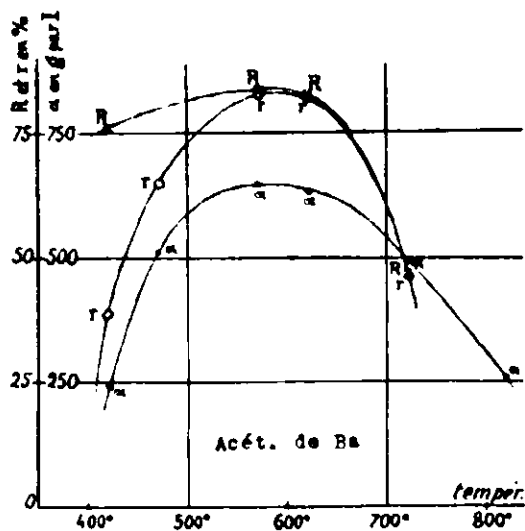


Fig. 2.

Catalyseur à l'acétate de baryum.

Variations avec la température : de la teneur en acétone du liquide condensé, des rendements et de la production horaire.

On voit que les résultats obtenus avec les catalyseurs au calcium et au baryum sont tout à fait semblables. Au-dessous de 380° la production d'acétone est négligeable avec une durée de contact qui

est alors de quelques secondes. Signalons que Senderens avait indiqué, sans préciser les conditions de ses expériences, que la propane était absente à 380° mais se dégageait à 410°.

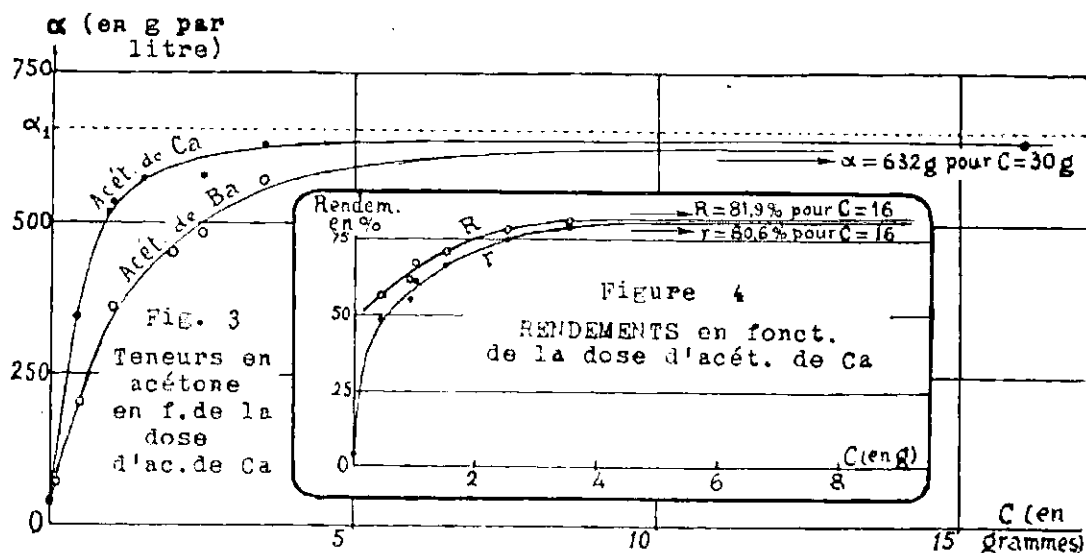
Il ressort ensuite qu'il y a simultanément maximum pour les rendement R et r et la richesse α en acétone, au voisinage de 600°. Les courbes sont assez plates à leurs sommets, fait très favorable pour obtenir des résultats constants, à la température optimum, même s'il y a de petites variations thermiques soit dans le temps, soit d'un point à l'autre du tube à catalyse. Aussi était-il doublement indiqué d'étudier plus spécialement la conversion d'acide acétique en propanone au voisinage de cette température : dans ce qui suit la température adoptée (température « normale ») a été 620°.

La teneur maximum du liquide s'approche beaucoup du maximum théorique (mélange à molécules égales d'acétone et d'eau) qui est $\alpha_1 = 655$ grammes par litre et il ne reste presque plus d'acide dans le liquide recueilli. La petite quantité d'acide présent va d'ailleurs en s'affaiblissant encore aux plus hautes températures.

Il faut signaler enfin que la masse des produits condensables s'amenuise à mesure que la température s'élève : au-dessus de 800° on ne recueille que des gaz et presque plus de liquide. C'est une raison de plus pour que la quantité absolue d'acide acétique en excès diminue ; aussi y a-t-il, aux hautes températures, égalité entre les valeurs de R et de r .

Influence de la teneur du catalyseur en matière active.

Pour la température normale et pour le débit normal nous avons cherché à déterminer l'influence de la teneur en acétate des grains de pierre ponce. Ces essais ont porté sur les acétates de calcium et de baryum ; les teneurs indiquées sur les courbes (figures 3 et 4) sont les masses de ces sels contenues dans 40 g. de pierre ponce. Les lettres α , r et R ont la même signi-



Influence de la teneur du catalyseur en acétates de calcium ou de baryum : sur la teneur en acétone du liquide condensé, sur les rendements et sur la production horaire.

fication que précédemment. Comme on l'a déjà fait remarquer les ordonnées de la courbe r donnent, au facteur près 0,145, la production horaire.

On voit qu'à partir d'une teneur de quelques grammes la pierre ponce semble saturée : les quantités limites correspondant à de fortes teneurs sont en effet atteintes assez rapidement.

Les courbes ne passent pas par l'origine des coordonnées car la ponce seule exerce une légère action.

On remarquera, en outre, qu'au début les courbes, qui sont à peu près rectilignes, ont des directions différentes. Les tangentes à l'origine ont des coefficients angulaires qui sont presque dans le rapport de 2 à 1 : le rapport des poids moléculaires des deux acétates est en effet 255/158.

Influence de la durée de la catalyse.

(effet du débit et de la longueur de la colonne catalysante).

Il était intéressant, pour la température optimum de 620°, de voir si la durée de la catalyse était suffisante pour qu'à la sortie du tube l'évolution chimique déterminée par le catalyseur, soit terminée.

Deux moyens ont été employés pour cette étude : la variation du débit et la variation de la longueur de la colonne catalysante.

1° Nous avons constaté d'abord qu'avec une vitesse de passage réduite au 1/3 (15 g. en 90 minutes, au lieu de 45 g.) la composition du liquide condensé était pratiquement la même (635 g. d'acétone au lieu de 640). Par contre avec des débits nettement plus grands que le débit normal (124 g. et 141 g. d'acide en 90 minutes) la teneur du liquide était ramenée à 533 et 450 g. d'acétone par litre (*). Il résulte de ces chiffres que la vitesse normalement adoptée, suffit à 620° pour obtenir le plein effet de l'action du catalyseur.

2° Cette conclusion s'est trouvée confirmée en vérifiant que diminuer de moitié la longueur de la colonne de ponce imprégnée d'acétate ne modifie pas la concentration de l'acétone (640 g. par litre).

Quoiqu'il s'agisse d'expériences exécutées dans des conditions différentes, on peut trouver encore confirmation de ces résultats dans le fait, qu'aux doses employées, les quantités d'acétates de calcium et de baryum sont *surabondantes* : l'action catalytique exercée est donc entièrement réalisée.

(*) La production horaire croît donc au début proportionnellement au débit d'acide. Elle doit continuer à croître même lorsque la teneur acétonique faiblit, en passant peut-être par un maximum, lequel correspondrait à la plus grande vitesse de fabrication. Nous n'avons pu faire systématiquement cette étude : le maintien de l'uniformité de la température dans une colonne traversée par un fort courant présente en effet, pour un petit appareil de laboratoire, de grandes difficultés.

Examen des gaz dégagés.

Dans quelques expériences faites dans les conditions normales quant au catalyseur (acétate de calcium) et à la vitesse de distillation de l'acide, nous avons obtenu, à diverses températures, les résultats représentés par les courbes de la figure (5) relatives aux trois principaux gaz dégagés.

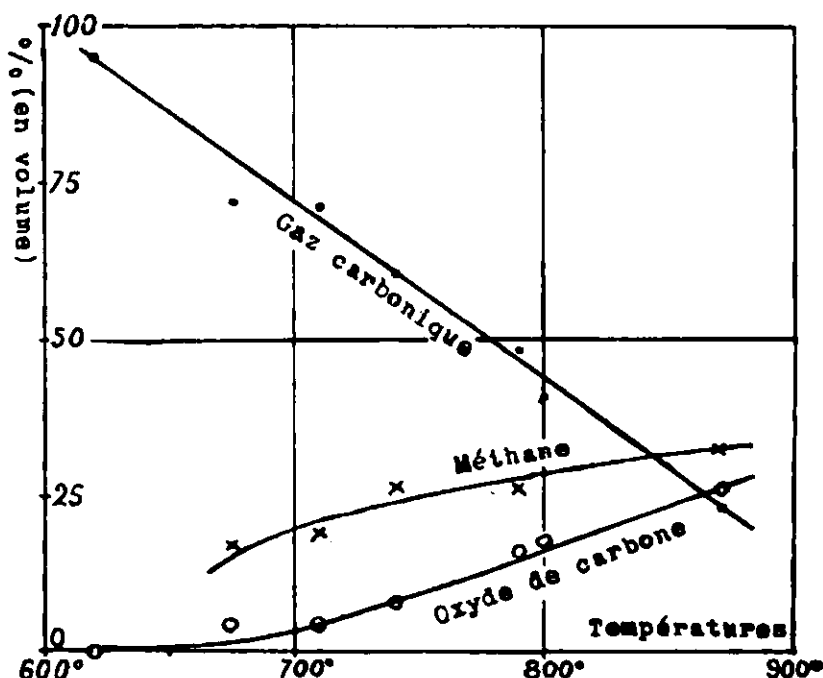


Fig. 5.

Effet de la température sur la composition du dégagement gazeux.

La proportion de CO_2 qui est à peu près le seul présent à 600° et à des températures plus basses, va constamment en diminuant; la loi de décroissance est sensiblement linéaire. Au contraire la richesse en CO qui est très faible au-dessous de 620° va en croissant régulièrement pour atteindre le quart du volume total à 870°. La présence de méthane ne se manifeste bien qu'en dessus de 650°; la proportion de ce gaz est de $\frac{1}{3}$ pour la température la plus élevée. Il y a toujours très peu d'éthylène (2 à 3 0/0 entre 650 et 870°).

On trouve encore de faibles quantités d'hydrogène (absorbable par le palladium) et d'éthane. Enfin, aux températures élevées, il y a formation de cétène $\text{CH}_2 = \text{CO}$: déjà à 750° il y a 8,6 0/0 de ce gaz dans le mélange privé de gaz carbonique.

Catalyse avec des acétates d'autres métaux bivalents.

Nous avons fait quelques essais avec des acétates de métaux se rapprochant des métaux alcalino-terreux.

Ces expériences sont relatives à la température de 620° et au débit normal. Pour que les essais soient comparables, la pierre

ponce, dans chaque cas, contenait le même nombre de molécules d'acétate, teneur correspondant à 16 g. d'acétate de calcium.

1° *Magnésium*. — Nous avons obtenu un liquide contenant 564 g. d'acétone et 34 g. d'acide non utilisé, résultats peu inférieurs à ceux fournis par le calcium. Le gaz dégagé était formé d'ailleurs presque uniquement de CO₂.

2° *Zinc*. — Production sensiblement moindre : liquide moins riche en acétone (428 g.) et contenant plus d'acide (289 g.).

3° *Manganèse*. — Liquide de composition intermédiaire : acétone 510 g. acide acétique 137 g. au litre.

4° *Plomb*. — A cause de la grande ressemblance des sels de plomb et ceux des métaux alcalino-terreux, il était intéressant de rechercher l'action de l'acétate plombé. Nous avons constaté que, tout au contraire, l'effet de ce catalyseur était à peu près nul, au moins aux températures élevées. Nous avons recueilli en effet, à 630°, un liquide ne contenant que 70 g. d'acétone et 917 g. d'acide acétique. Ces nombres étaient, à 720°, respectivement de 24 et 972 g. (la pierre ponce seule donne, à cette dernière température, 11 g. d'acétone et 999 g. d'acide).

Ce résultat surprenant en apparence, s'explique très bien par les propriétés particulières de l'acétate de plomb, propriétés dues à la faible électro-positivité de ce métal.

L'acétate de plomb est en effet facilement décomposable avec libération d'acétone. Nous avons pu démontrer l'existence de cette décomposition à température peu élevée : dès 225° (chauffage au bain de paraffine) il se dégage des vapeurs se condensant en donnant des stries caractéristiques et donnant la réaction de l'iodoforme ; à 235° le phénomène est des plus nets et on recueille une quantité appréciable d'acétone. La décomposition paraît terminée vers 329° lorsqu'on élève progressivement la température de manière à passer de 225° à 325° en une demi-heure.

Mais la réaction se complique, à partir de 260°, et le résidu devient gris de plus en plus foncé. Il y a formation de plomb réduit. Cette poudre est pyrophorique (*). Elle s'enflamme spontanément à 290° ± 5° (chauffage au bloc Maquenne, en renouvelant souvent la prise d'essai, car le plomb pyrophorique s'oxyde avant de s'enflammer). La réduction du plomb bivalent n'est pas due à l'acide acétique (cet acide pourrait résulter, avec du sel humide, de l'hydrolyse du sel) ; elle ne paraît pas due non plus à la vapeur d'acétone car le résidu de la décomposition de l'acétate de plomb, effectuée à une température inférieure à 260°, ne noircit pas si, à 300°, on fait passer longtemps de la vapeur d'acétone. La cause de la réduction est donc imputable soit à l'acétone *naissant*, soit, ce qui revient à peu près au même, à la transformation qui s'opère dans la molécule du sel au moment de son dédoublement.

Il est intéressant de signaler que l'acétate de plomb fournit de

(*) Le plomb pyrophorique n'est pas simplement une forme spongieuse du métal, car au dessus de la température de fusion du plomb, il garde son aspect et reste pyrophorique ; il s'agit probablement d'un sous-oxyde.

l'acétone bien plus facilement que l'acétate de calcium. Ce n'est qu'à 340° que ce dernier donne appréciablement de l'acétone.

En résumé la catalyse est irréalisable vers 600° avec l'acétate de plomb parce que la 1^{re} phase (décomposition de l'acétate avec production d'acétone) ne peut être suivie de la 2^{me} (régénération de l'acétate de plomb à partir de l'oxyde normal de plomb).

Conservation de l'activité du catalyseur.

Les premières expériences faites aussi bien avec l'acétate de Ca que celui de Ba semblaient montrer un affaiblissement du catalyseur avec la durée du fonctionnement. Ce fait avait été constaté en étudiant l'action de la température : tandis que les premiers points se rangeaient régulièrement sur une courbe, ceux répétés à des températures déjà étudiées se plaçaient toujours au-dessous et d'autant plus bas que le numéro chronologique de l'expérience était plus élevé.

Un examen du tube à catalyse nous a permis de constater qu'avec des grains de pierre ponce insuffisamment tassés, il se faisait peu à peu un petit canal au-dessus du catalyseur. En prenant les précautions nécessaires, les grains étant bien tassés et serrés entre deux tampons d'amiante, il ne s'est manifesté aucun « vieillissement » même pendant des expériences de 8 heures au cours desquelles des prélèvements étaient faits d'heure en heure, tant avec l'acétate de Ca qu'avec celui de Ba.

Ces faits comportent un enseignement : on voit ainsi combien dans la catalyse hétérogène importe la disposition du catalyseur. Il serait vain de donner avec une grande précision les résultats d'une expérience exécutée dans des conditions mal définies.

Dans le cas du CO^2Ca , le non vieillissement du catalyseur a été signalé aussi par P. Sabatier et Mailhe (6). Toutefois, comme à la longue le catalyseur noircit un peu par libération de charbon, il ne serait pas étonnant de constater qu'après un très grand nombre d'expériences le catalyseur perd un peu de son efficacité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) HANS JAHN, *D. Chem. Ges.*, 1889, 13, 2107.
- (2) SQUIBB, *J. amer. Chem. Soc.*, 1895, 17, 187. *Bull. Soc. Chim. France*, 1895 (3), 14, 873. *J. Soc. Chem. Ind.*, 14, 506 et 15, 612.
- (3) CONROY, *Rev. Gén. Sciences*, 1902, 13, 574.
- (4) J. B. SENDERENS, *C. R.*, 1909, 148, 927; 1909, 149, 213 et 995; 1910, 150, 111, 702 et 1386; 1911, 152, 90 et 384. *Bull. Soc. Chim. France*, 1908 (4), 3, 825; 1909 (4), 5, 451, 480, 905; 1910 (4), 7, 645; 1911 (4), 9, 948.
- (5) V. IPATIEFF, *J. Soc. phys. chim. Russe*, 1908, 40, 514.
- (6) P. SABATIER et A. MAILHE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1913 (4), 13, 819 et 1016. *C. R.*, 1913, 156, 1730.
- (7) J. B. SENDERENS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1912 (4), 11, 590.
- (8) A. MAILHE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1913 (4), 13, 696; 1922 (5), 31, 680.
- (9) E. PÉYTRAL, *Bull. Soc. Chim. France*, 1922 (5), 31, 113.

- (10) KOULTACHEFF et M^{re} KONDRIACHEFF, *J. Soc. Chim. Russe*, 1924, 55, 382
 (11) M. MASHINO, *J. Chem. Ind. Japan*, 1924, 27, 804. *Chem. Abstracts*, 1925, 19, 466.
 (12) E. HAGOLUND, *J. f. prakt. Chem.*, 1924, 107, 50.
 (13) J. MICHELL et A. REID, *Ann. Chem. Soc.*, 1931, 53, 338.

(Faculté des Sciences de Marseille. Laboratoire de Chimie Générale).

N° 171. — Dosage des sulfures par le ferricyanure de potassium. 1. Par potentiométrie. 2. Au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse, indicateur d'oxydo-réduction; par Gaston CHARLOT.

(4.5.1939.)

Les sulfures solubles peuvent être oxydés quantitativement à l'état de soufre en milieu ammoniacal par le ferricyanure de potassium.

La fin de la réaction est mise en évidence soit par potentiométrie, soit au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse utilisée comme indicateur d'oxydo-réduction.

Les sulfites doivent être précipités à l'état de sulfite de baryum qui ne gêne pas. Les thiosulfates n'interviennent pas.

On sait que l'oxydation des sulfures en milieu alcalin s'accompagne presque toujours d'un précipité de soufre. Nous avons cherché les conditions dans lesquelles cette réaction peut être quantitative.

Le p_H de la solution a une grande influence à la fois sur l'oxydabilité des sulfures et sur le pouvoir d'oxydation de la substance oxydante. Aussi, nous l'avons fixé dans tous nos essais au moyen d'une solution tampon facile à utiliser constituée par un mélange à molécules égales d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Le p_H est dans ces conditions voisin de 9,4.

A p_H 9,4, le potentiel normal du système oxydo-réducteur S^{--}/S — ou plutôt le potentiel d'une solution de sulfure, car le système n'est pas réversible — est voisin de — 0,20 volt ainsi que nous le verrons plus loin.

Les solutions oxydantes essayées ont été les suivantes : persulfate, permanganate, iode, hypochlorite, periodate, ferricyanure. Voici les potentiels normaux correspondants, en milieu tampon $OH.NH_4 + ClNH_4$:

$S_2O_8^{--}/2SO_4^{--}$	+	0,78 volt.
MnO_4^-/Mn^{++}	+	0,70 volt.
$I_2/2I^-$	+	0,50 volt, indépendant du p_H .
IO_3^-/IO_3^{--}	+	0,58 volt.
$Fe(CN)_6^{--}/Fe(CN)_6^{--}$	+	0,48 volt, indépendant du p_H .

Ces potentiels sont rapportés à celui de l'électrode normale d'hydrogène.

Iodate, bromate, chromate, chlorate, vanadate sont peu ou pas oxydants en milieu alcalin.

Les essais effectués avec des solutions titrées de ces divers oxydants réagissant sur une solution titrée de sulfure de sodium montrent que l'oxydation va plus loin que le soufre, au moins partiellement, avec les quatre premiers oxydants ($S_2O_8^{--}$, MnO_4^- , I_2 , IO_4^-). Le ferricyanure, par contre, moins oxydant, oxyde quantitativement les sulfures solubles à l'état de soufre d'après la réaction :



Dosage potentiométrique des sulfures solubles.

J'ai déterminé le potentiel oxydo-réducteur d'une solution de sulfure dans laquelle on fait tomber du ferricyanure, en fonction de la quantité d'oxydant ajoutée. Le dispositif classique utilisé a été décrit dans un mémoire précédent (1).

Les sulfures solubles s'oxydent à l'air en milieu alcalin ; aussi, nous avons opéré dans un courant d'hydrogène. Le flacon dans lequel s'effectue le dosage est fermé par un bouchon à quatre trous par lesquels passent l'électrode de platine, l'électrode de référence au calomel, l'arrivée et le départ d'hydrogène.

Réactifs. — Solution de sulfure de sodium RP fraîchement préparée $1,064 \pm 0,002$ N/10.

Solution de ferricyanure de potassium RP, titrée par iodométrie en présence de sel de zinc par la méthode de Kolthoff (2) $0,923$ N/10 $\pm 0,002$.

Solution tampon contenant : $OHNH_4$ concentrée 70 cm³ et $CiNH_4$ 50 grammes par litre.

Mode opératoire. — On place dans le flacon 20 cm³ de solution tampon et l'hydrogène passe bulle à bulle pendant cinq minutes. On introduit alors 10 cm³ de la solution titrée de sulfure de sodium. Le ferricyanure étalonné est ajouté par le tube qui sert au dégagement de l'hydrogène ; on agite, et le potentiel est déterminé après chaque addition de ferricyanure après avoir attendu qu'il soit stable.

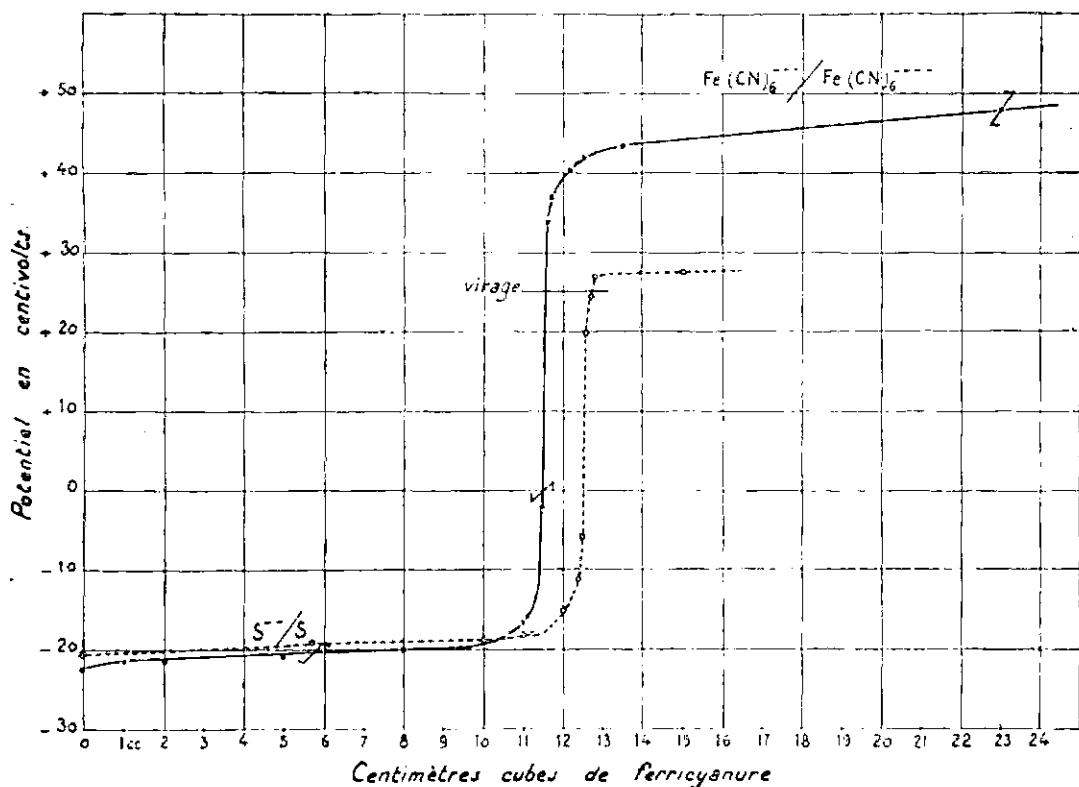
Les résultats figurent sur le tableau suivant et sont reportés sur le graphique ci-contre (courbe en trait plein).

I	II	III	I	II	III
0,00	— 22,5	—	11,50	— 2,0	3000
1,00	— 21,5	100	11,60	+ 34,0	3000
2,00	— 21,5		11,70	+ 37,0	3000
5,00	— 21,0	12	12,20	+ 40,5	700
8,00	— 20,0	33	12,50	+ 42,0	500
10,50	— 18,5	60	13,50	+ 43,5	150
11,00	— 16,0	100	23,00	+ 48,0	55

Dans la colonne I figurent les volumes de ferricyanure $0,923$ N/10 en centimètres cubes.

Dans la colonne II on a le potentiel du système rapporté à celui de l'électrode normale d'hydrogène en centivolts.

Dans la colonne III j'ai calculé la pente de la courbe en dix millièmes de volts par centimètre cube.



Conclusions. — Il y a d'abord oxydation de S^{--} et l'on a la courbe représentative du système S^{--}/S sensiblement horizontale. Le potentiel normal du système qui aurait lieu pour $S^{--} = S$ si le soufre ne précipitait pas, correspond à 5,75 cm³ de ferricyanure et -0,19 volt.

Quand tout le soufre est oxydé la courbe monte rapidement. Le point équivalent de la réaction correspond au point d'inflexion de la branche verticale de la courbe.

Le point d'inflexion a lieu quand la variation de la pente de la courbe s'annule. Le calcul au moyen des résultats de la colonne III donne 11,50 cm³ correspondant à -0,02 v.

Le potentiel au point équivalent peut être obtenu aussi par la formule : $E = \frac{2E_0 + E_1}{3}$ $E_0 = -0,19$ v.; $E_1 = +0,48$ v. d'où $E = +0,03$ v. correspondant à 11,51 cm³.

Le point équivalent correspond donc à 11,51 cm³ de ferricyanure. Le titre du soufre rapporté au ferricyanure est donc de 1,062 N/10. La différence avec le titre donné précédemment 1,064 N/10 est de l'ordre des erreurs sur les mesures de volume.

Utilisation de la diméthylglyoxime ferreuse comme indicateur d'oxydo-réduction.

Nous avons vu dans un mémoire précédent (1) que la diméthylglyoxime ferreuse peut être utilisée comme indicateur d'oxydo-

réduction en milieu ammoniacal. La coloration rouge disparaît réversiblement par oxydation à $+0,25$ v. pour p_H 9,4. Il n'y a pas de correction nécessitée par l'indicateur avec des réactifs N/10. Il suffit en effet d'une goutte de diméthylglyoxime ferreuse N/50 pour colorer 100 cm^3 de solution. L'expérience montre qu'à la fin du dosage une goutte de ferricyanure N/50 décolore la solution, une goutte de sulfure N/50 la recolore.

Dans le dosage envisagé ici, le point équivalent est à $+0,03$ v. correspondant à $11,51\text{ cm}^3$ de ferricyanure; la glyoxime ferreuse vire à $+0,25$ v. correspondant à $11,57$ de ferricyanure. Si l'on emploie la diméthylglyoxime ferreuse pour déterminer la fin de la réaction, on ajoutera donc $0,06\text{ cm}^3$ de ferricyanure N/10 en excès.

Dosage en présence de diméthylglyoxime ferreuse.

Indicateur : On prépare dans un tube à essais la solution suivante : sulfate ferreux N/50 1 cm^3 ; diméthylglyoxime en solution alcoolique saturée, environ $10/0$ $4\text{--}5\text{ cm}^3$; OHNH_4 concentrée $1/2\text{ cm}^3$. La solution s'oxyde lentement à l'air.

Mode opératoire. — Le dosage est effectué dans un courant d'hydrogène. Placer dans une fiole 20 cm^3 de solution tampon $\text{OHNH}_4 + \text{ClNH}_4$, goutte à goutte de l'indicateur pour colorer la solution en rose. Faire passer l'hydrogène, provenant d'un appareil de Kipp purgé d'air, bulle à bulle. Après 5 minutes, ajouter la solution à titrer dans le flacon et commencer le titrage en agitant. Ajouter le ferricyanure jusqu'à décoloration persistante. Le virage est très net et réversible.

Les résultats obtenus ainsi avec les solutions précédemment utilisées donnent pour 10 cm^3 de sulfure, $11,55\text{ cm}^3 \pm 0,025$ de ferricyanure. En effectuant la correction on obtient $11,49\text{ cm}^3$. On retrouve le résultat théorique à $0,2$ $0/0$ près.

Remarque. — Si la solution de sulfure est fortement alcaline, ajouter du chlorure d'ammonium en quantité suffisante pour agir sur la soude libre.

Dosage à l'air. — Si l'on opère à l'air comme dans un dosage habituel, l'oxygène dissout intervient en partie. Dans nos expériences, l'erreur a été ainsi de $-0,40\text{ cm}^3$ de ferricyanure pour 300 cm^3 de solution, donc égale à $-0,07\text{ cm}^3$ pour 50 cm^3 . Si l'on opère avec 50 cm^3 de solution, la correction due à l'indicateur et la correction due à l'oxygène dissous se compensent.

Influence de la dilution. — La dilution n'a pas d'influence notable.

Dosage en présence de sulfite.

Afin de déterminer l'influence des sulfites, nous avons effectué la potentiométrie de l'oxydation de la solution de sulfure $1,065\text{ N}/10$ dans laquelle on a dissous du sulfite de sodium à raison de 200 g. de $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par litre. Dans ces conditions le soufre ne précipite pas au cours de l'oxydation. Les résultats figurent sur le graphique ci-contre (courbe en tireté).

On voit qu'à partir de $+0,25$ v., le sulfite est oxydé lentement et le virage de la diméthylglyoxime ferreuse n'est pas net. D'autre part, on a consommé trop de ferricyanure, $12,50$ cm³ au lieu de $11,50$ cm³; il est vraisemblable que du sulfite a été oxydé en même temps que le sulfure. Le résultat peut être amélioré en titrant très lentement et en agitant énergiquement, évitant ainsi les fortes concentrations locales d'oxydant, mais les erreurs restent de l'ordre de 1 à 2 0/0. Mêmes résultats avec des concentrations de sulfite bien inférieures, par exemple 100 milligrammes par 10 cm³.

L'addition de chlorure de baryum qui précipite le sulfite de baryum permet d'obtenir un résultat correct. Il est seulement nécessaire d'attendre 10 minutes afin que la précipitation du sulfite de baryum qui dure très longtemps, soit suffisamment complète.

Mode opératoire. — On place dans la fiole précédente 25 cm³ de mélange tampon $\text{OHNH}_4 + \text{ClNH}_4$ puis du chlorure de baryum en excès. 50 cm³ de chlorure de baryum M/2 suffisent pour précipiter complètement 10 cm³ d'une solution saturée de sulfite de sodium. On fait ensuite passer l'hydrogène bulle à bulle pendant 5 minutes. On ajoute alors la solution à titrer et un peu de diméthylglyoxime ferreuse pour colorer la solution en rose. On attend encore 10 min. On titre alors jusqu'à décoloration persistante. L'observation du virage n'est nullement gênée par la présence du précipité. Les résultats obtenus sont identiques à ceux obtenus précédemment avec le sulfure exempt de sulfite. C'est ce que nous avons constaté par ailleurs par potentiométrie.

Dosage à l'air. — Même erreur que précédemment. Nous avons obtenus — $0,07$ cm³ N/10 par 50 cm³ de solution.

Dosage en présence des thiosulfates.

L'étude potentiométrique et le titrage avec la diméthylglyoxime ferreuse montrent que les thiosulfates n'interviennent pas, même lorsque leur concentration atteint 200 grammes par litre.

La méthode permet donc le titrage des sulfures solubles en présence des sulfites et des thiosulfates.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. CHARLOT, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 970.
- (2) I. M. KOLTHOFF, *Z. anal. Chem.*, 1921, 60, 454.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.)

N° 172. — Quelques propriétés du sulfate de manganèse III. Décomposition par élévation de température, solubilité, hydratation ; par Louis DOMANGE.

(4.7.1939.)

1° Le sulfate de manganèse III résiste jusqu'à 300° C. à une augmentation de température. La décomposition ne paraît pas réversible ;

2° La solubilité est étudiée à température constante en fonction de la concentration en acide sulfurique du milieu. Les expériences réalisées montrent que, dans des solutions d'acide sulfurique de concentration supérieure à 75,25 0/0 en poids, la forme stable est le sulfate anhydre alors qu'au-dessous, et jusque vers 52 0/0, la phase solide est constituée par le sulfate acide hydraté. Au-dessous de 52 0/0 environ, le sulfate est hydrolysé ;

3° Le sulfate acide hydraté, brun, a pour formule $(\text{SO}_4)_2\text{Mn}_2\cdot\text{SO}_4\text{H}_2\cdot 6\text{OH}_2$.

Dans un précédent mémoire nous avons indiqué un procédé de préparation qui conduit facilement au sulfate manganique pur anhydre $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2$ (1).

Au cours de cette préparation, deux points nous ont paru intéressants, d'une part, la stabilité à la chaleur, et d'autre part le comportement de ce composé dans des solutions plus ou moins diluées d'acide sulfurique.

Action de la chaleur. — On sait depuis longtemps que lorsqu'on chauffe au-dessous du rouge sombre du sulfate manganique, ce dernier se transforme en sulfate manganoux :



On peut se demander si la réaction de décomposition est limitée par la réaction inverse. Cela paraît peu probable, mais il est nécessaire toutefois de le vérifier. L'observation de la pression due au dégagement gazeux doit permettre de suivre le phénomène.

Nous avons essayé, le plus simplement possible, de chauffer du sulfate manganique dans une enceinte reliée à un manomètre à mercure. La tension partielle d'anhydride sulfurique est telle qu'il y a condensation de cet anhydride dans les parties froides de l'appareil. Il en résulte de plus une attaque de la surface du mercure.

Ces faits nous ont conduit à construire un appareil utilisant une capsule manométrique en verre munie d'un petit miroir. La figure I représente le montage effectué. La chambre de décomposition est placée dans un four à résistance dont la température est mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique. Cette chambre est en relation directe par soudure avec la capsule manométrique. Les déplacements du miroir sont observés à l'aide d'une lunette grâce à laquelle on vise une règle graduée fixée horizontalement sur la monture de cette lunette. Un prisme à réflexion totale permet d'ins-

taller le système optique dans une position horizontale. Nous n'étalonnons pas la capsule en pressions, mais nous l'utilisons comme appareil de zéro en l'enfermant dans une enceinte dans

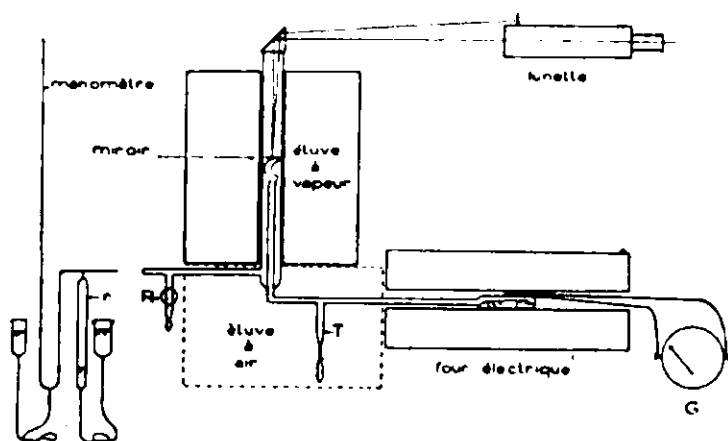


Fig. 1.

laquelle, par un dispositif convenable, nous faisons régner une pression égale à celle qui existe à l'intérieur de la capsule. Après avoir vu défiler dans la lunette un certain nombre de divisions, on modifie la pression de compensation jusqu'à retour au zéro de la capsule. On a ensuite tout le temps voulu pour mesurer cette pression à l'aide d'un manomètre représenté, à une échelle plus petite, sur la gauche du dessin. Le réservoir *r* permet, à l'aide d'un réservoir mobile, de faire varier la pression jusqu'à retour au zéro. Le tube *T* et le robinet *R* peuvent être réunis lorsqu'on fait le vide dans l'appareil ou qu'on laisse rentrer de l'air. Il doit en être ainsi, car la capsule utilisée, très sensible, ne peut résister à une pression de une atmosphère.

D'autre part, pour éviter la condensation d'anhydride sulfurique dans les régions froides de l'appareil, il est nécessaire de réchauffer tout ce qui est extérieur au four électrique. Les tubes de jonction sont chauffés par une simple étuve à air. La capsule manométrique est placée dans une étuve à double courant de vapeur d'eau. La capsule doit être à température rigoureusement constante, sinon les variations de déformation dues à la dilatation s'ajoutent à celles provenant de la pression et entraînent de graves erreurs. Le zéro de l'appareil est fixé avant chaque mesure à la température de 100° C. Des mesures effectuées au préalable montrent que la capsule a une sensibilité suffisante pour donner le dixième de millimètre de mercure en toute certitude.

Le sulfate manganique est introduit rapidement dans l'appareil que l'on soude. On fait le vide et on parfait la dessiccation du sel à 200° C. comme on l'a fait lors de sa purification (1). La température est ensuite augmentée progressivement pendant qu'on observe la pression. Le début de décomposition se manifeste dans la lunette par le déplacement de la graduation.

Nous avons pu noter que la décomposition commence à 300° C. $\pm$ 5°. A 320° C. elle est assez rapide. Le sulfate est donc beaucoup plus stable que ne l'indiquait autrefois Carius (160° C.) (2). Cette tem-

pérature élevée permet de chauffer le sel en toute sécurité à 200° C. pour la purification.

D'autre part, nous n'avons jamais pu obtenir une tension d'anhydride sulfurique et d'oxygène fixe pour une température donnée. La décomposition, une fois commencée continue et la pression augmente. Inversement, en laissant refroidir très lentement, la pression ne redevient pas nulle. L'oxygène et l'anhydride sulfurique ne se recombinent pas au sulfate manganoux. Dans ces conditions d'observation, nous n'avons donc pas pu mettre en évidence une réaction d'équilibre.

Stabilité du sulfate manganique dans des solutions diluées d'acide sulfurique. — On savait jusqu'ici que le sulfate manganique était soluble dans des solutions plus ou moins diluées d'acide sulfurique et qu'à partir d'une certaine dilution le sel se transformait en sulfate brun, hydraté, cristallisé. On avait noté également qu'une très forte dilution amenait l'hydrolyse totale du sel. Aucun auteur n'avait jusqu'ici étudié systématiquement cette solubilité pour fixer la limite de stabilité du sulfate anhydre. Schumrick (4), en 1912, n'avait donné que quatre valeurs que nous discuterons ultérieurement.

Pour observer la concentration en acide sulfurique qui correspond au passage du sulfate vert au sulfate brun, nous avons employé plusieurs méthodes : observation microscopique, colorimétrie et mesure de la solubilité. Toutes les expériences ont été faites à 16° C.

1° *Etude microscopique.* — Le sel anhydre $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2$ se présente sous la forme de cristaux verts, minces, carrés. Le sulfate brun est en lamelles hexagonales (*fig. 2* et référence 1).

La différence d'aspect est extrêmement nette. Dans des flacons contenant de l'acide sulfurique à diverses concentrations connues, nous mettons un peu de sulfate manganique et nous agitons périodiquement. Après quelques jours, nous regardons au microscope la phase solide de chacun des flacons. Il est facile de voir la forme des cristaux et de déterminer à partir de quel flacon, c'est-à-dire de quelle dilution, apparaissent des cristaux hexagonaux. Il suffit ensuite d'échelonner une nouvelle série de flacons entre le premier flacon qui contient des cristaux de sel brun et le dernier flacon qui ne contient que le sel vert pour localiser le point de transformation de ces deux sels.

Par cette méthode nous trouvons que la transformation s'effectue pour une teneur en acide sulfurique de 75,3 0/0 en poids.

Notons que le poids de sel introduit dans la solution d'acide sulfurique est très faible : 1/300° environ, de sorte que la concentration à l'équilibre peut être considérée comme égale à celle de la solution initiale.

2° *Colorimétrie.* — Lorsqu'on regarde la série des flacons précédents, on peut faire la constatation suivante dans le sens des concentrations décroissantes : depuis les fortes teneurs en acide jusqu'au point de transformation, la coloration est peu intense, elle est violacée, elle passe par un minimum, puis elle croît. A partir de la concentration de transformation la teinte s'atténue, devient

plus rouge, passe par un minimum, puis augmente brusquement jusqu'au flacon où se produit l'hydrolyse. Il est intéressant de noter, à l'aide d'un comparateur photoélectrique, les variations de l'intensité de la coloration. Pour cela, nous attendons que la solution soit complète, deux semaines au moins, et nous effectuons les mesures.

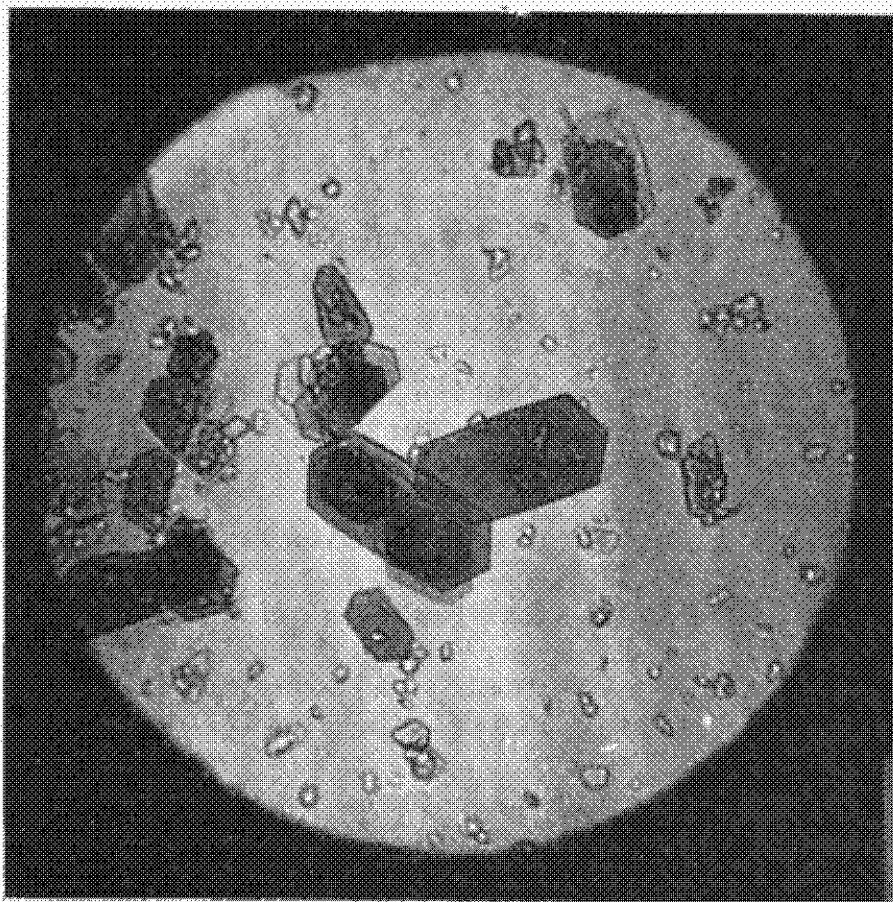


Fig. 2.

Chaque essai est fait sur une liqueur clarifiée par filtration sur un filtre en verre fritté. Le graphique du haut de la figure 3, portant en abscisses les concentrations, et en ordonnées les déviations du galvanomètre, représente les variations du phénomène dans la zone voisine du point de transformation. On voit que la courbe présente un point anguleux très net pour une concentration de 75,2 0/0.

3° Mesure de la solubilité. — La variation de coloration est liée évidemment à la solubilité des sels en expérience. Nous déterminons cette solubilité en mesurant le pouvoir oxydant de la solution. Le sulfate manganique tend en effet à libérer une demi molécule d'oxygène par molécule de sel en passant à l'état manganoux. L'oxygène est évalué à l'aide de sulfate ferreux dont l'excès est dosé avec du permanganate. Toutes les prises d'essais sont filtrées à travers un appareil en verre fritté et pesées. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-après.

N° des flacons	Titre de SO_4H_2 en g. pour 100 g. de solution	Pouvoir oxydant en g. d'oxygène pour 100 g. de solution	Solubilité des sulfates en g. pour 100 g. de solution
1	96,8	68.10 ⁻⁵	0,017
2	91	43 —	0,011
3	83	32 —	0,008
4	80,1	66 —	0,016
5	76,7	192 —	0,018
6	76,3	220 —	0,033
7	75,9	262 —	0,063
8	75,6	294 —	0,073
9	75,3	300 —	0,075
10	75	295 —	0,111
11	74,8	272 —	0,103
12	74,7	258 —	0,097
13	73	148 —	0,056
14	69,8	120 —	0,045
15	61,2	156 —	0,059
16	59,4	363 —	0,137
17	54,2	1370 —	0,517

 $(\text{SO}_4)_2\text{Mn}_2$ $(\text{SO}_4)_2\text{Mn}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 6 \text{OH}_2$

Le graphique (*fig. 3*) représente en grammes d'oxygène les variations du pouvoir oxydant en fonction de la concentration en acide sulfurique. Pour avoir la solubilité du sulfate, il suffit de multiplier le poids d'oxygène trouvé par 24,87 pour le sulfate anhydre et 37,76 pour le sulfate acide hydraté. Nous voyons que la solubilité est faible.

La courbe est formée de deux branches qui se raccordent par un point anguleux pour une concentration de 75,2 0/0. Les branches correspondent, l'une de 75,2 à 1000/0 à la solubilité du sulfate anhydre, l'autre au-dessous de 75,2 0/0 à la solubilité du sulfate acide hydraté.

Des trois observations précédentes on peut déduire que la concentration de transformation est de $75,25 \pm 0,1$ 0/0.

Chacune des deux branches accuse un minimum. Celle du sulfate hydraté a un minimum particulièrement bien marqué pour 70 0/0 environ. La solubilité croît très rapidement, lorsque la dilution augmente, jusqu'à l'hydrolyse vers 52 0/0. La branche du sulfate anhydre a son minimum vers 87 0/0.

Ces dernières observations montrent que, lorsqu'on veut préparer le sulfate hydraté, on se met dans les meilleures conditions possibles en introduisant du sulfate anhydre dans de l'acide sulfurique à 70 0/0.

D'autre part, lorsque, pour faire cette préparation, nous ajoutons du sulfate vert dans de l'acide à 70 0/0 tiède, les cristaux de sulfate brun sont mieux formés que lorsque nous partons d'acide froid. Cela provient d'une plus grande solubilité du sel hydraté à chaud. A l'aide d'un appareil décrit précédemment (3), nous observons qu'à 52° C. dans une solution d'acide à 69,8 0/0 le sel est 6,2 fois plus soluble qu'à 16° C. L'augmentation de solubilité est donc importante.

Si nous comparons nos résultats à ceux donnés par Schumrick nous voyons apparaître des différences assez considérables. Cet auteur donne ses résultats en grammes de sulfate manganique anhydre par litre de solution sulfurique 7, 8, 10, 12 fois moléculaire.

Les concentrations en acide indiquées correspondent, comme le montrent nos expériences, à la zone du sulfate hydraté.

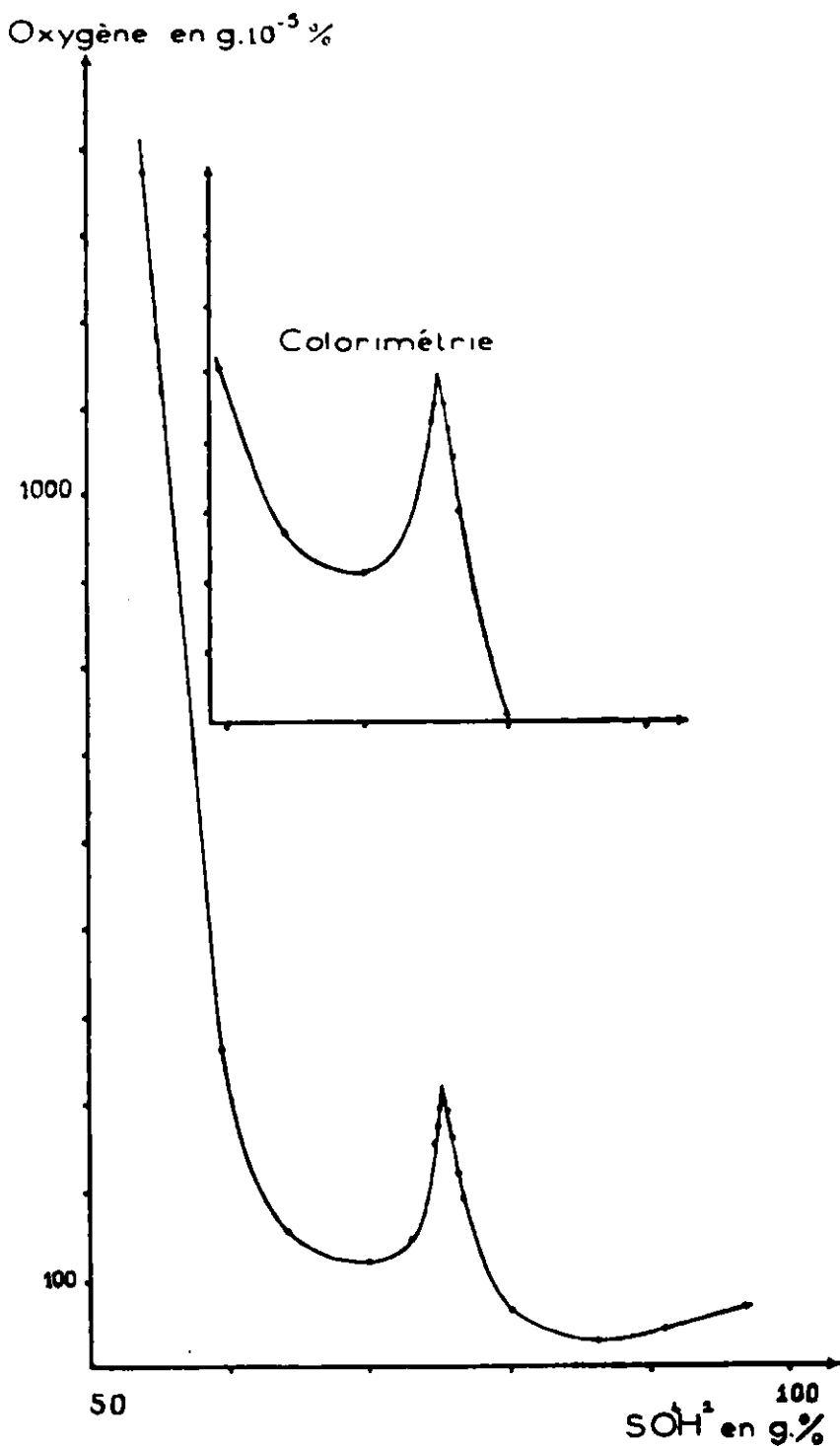


Fig. 3.

Nous traduisons les solubilités données par Schumrick en g. pour 100 g. de solution et d'autre part nous déterminons sur notre graphique le pouvoir oxydant qui correspond aux teneurs en acide sulfurique données par cet auteur. Le poids d'oxygène trouvé est transformé ensuite en poids de sulfate anhydre.

A la suite de ces calculs nous pouvons dresser le tableau comparatif suivant qui montre que nos valeurs sont nettement supérieures à celles établies jusqu'ici.

Concentration en SO_4H_2	Schumrick (25° C.)	D'après nos expériences (16° C.)
	après hydrolyse :	
7 M. ou 49 0/0 g.	0,52 0/0 g.	hydrolyse
8 M. ou 54,5 0/0 g.	1,74/l. ou 0,12 0/0 g.	0,32 0/0 g. environ
10 M. ou 63,5 0/0 g.	0,26/l. ou 0,017 0/0 g.	0,041 0/0 g. —
12 M. ou 72 0/0 g.	0,26/l. ou 0,016 0/0 g.	0,032 0/0 g. —

Schumrick ne donne pas de précisions sur la façon dont il obtient ses solutions de sulfate. Nous pensons qu'il n'a pas opéré avec des solutions parfaitement saturées. Il n'a pas fait un nombre suffisant de déterminations pour observer le point anguleux.

D'autre part, il vaut mieux, lorsque l'on considère des solutions de concentration en acide inférieure à 75,25 0/0, traduire les solubilités en sulfate acide hydraté puisque c'est cette substance qui forme le corps de fond.

Formule du sulfate acide hydraté brun. — Nous avons analysé le sel brun hexagonal auquel Franke (5) attribue la formule : $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 4 \text{OH}_2$. La principale difficulté réside dans l'obtention d'un sel parfaitement pur non souillé d'acide sulfurique.

Le sel est préparé en mettant du sulfate anhydre dans un volume suffisant d'acide sulfurique à 70 0/0. La transformation en sel hydraté se fait avec dégagement de chaleur. Après cristallisation complète, on recueille sur un filtre en verre fritté et on met dans un exsiccateur à anhydride phosphorique sur porcelaine poreuse pendant quelques jours.

On lave ensuite à l'acétone anhydre, d'abord par décantation, puis sur filtre à vide jusqu'à ce qu'on n'ait plus entraînement d'acide sulfurique. Enfin on lave avec de l'éther anhydre en prenant bien soin de ne pas tirer jusqu'à sec car le froid par l'évaporation de l'éther condense de l'eau atmosphérique sur le sel à purifier. On transvase rapidement le produit encore mouillé d'éther dans un tube de verre muni d'une tubulure latérale plongeant dans la neige carbonique et on fait rapidement le vide. Les produits volatils distillent à température ordinaire dans la partie refroidie. On laisse ainsi une nuit et on obtient le sel parfaitement sec.

Pour observer ce sulfate au microscope, il faut le mettre soit dans de l'huile de vaseline bien sèche, soit dans les eaux-mères de préparation. Il ne faut pas le placer dans de l'acide sulfurique concentré car il est détruit par déshydratation en donnant le sulfate anhydre vert.

Le sulfate hydraté se présente en lamelles très minces, brunes, hexagonales, souvent accolées en petits glomérules.

L'analyse nous donne pour ce composé la formule suivante : $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 6 \text{OH}_2$.

Pour diminuer les causes d'erreur : 1° nous dosons l'acide sulfurique et l'eau combinés au sulfate anhydre ; 2° nous montrons que le résidu obtenu après élimination de cet acide sulfurique et de cette eau est du sulfate anhydre ; 3° nous évaluons enfin l'acide sulfurique total et le manganèse.

Utilisant le tube qui a servi à la purification dans le vide nous chauffons dans une nacelle, doucement afin d'éviter la fusion, un poids donné de sulfate hydraté (3 heures vers 100-110° C., puis 5 heures vers 190-200°). L'acide sulfurique et l'eau distillent dans la partie froide. La perte de poids est la suivante :

Trouvé : 34,20/0 34,10/0 34,20/0 Théorie : 34,12 0/0

Le résidu vert foncé, analysé suivant la méthode habituelle (1), est le sulfate manganique $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2$.

L'acide sulfurique total et le manganèse sont dosés ainsi que nous l'avons déjà indiqué. Nous trouvons :

SO_4 total	Théorie	Mn_2O_3	Théorie
52,7 0/0	53 0/0	26,2 0/0	26,12 0/0
52,9		26	
52,6		26,3	

D'autre part, le pouvoir oxydant donné par un dosage au sulfate ferreux et au permanganate correspond bien au sulfate à 6 OH_2 .

Oxygène en g. : 2,49 0/0 2,5 0/0 Théorie : 2,49 0/0

Nous pensons que Franke, qui terminait la purification par un léger chauffage, a analysé un produit un peu altéré. D'autre part cet auteur ne dose que l'acide sulfurique total et le manganèse. Il calcule l'eau par différence.

Signalons que Frémy a décrit en 1876 (6), l'existence de ce sulfate hydraté brun hexagonal. L'auteur reconnaît qu'il est difficile de purifier ce produit. Il lui donne une formule qui se ramène à $(\text{SO}_4)_3\text{Mn}_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 8 \text{OH}_2$. Frémy n'a certainement pas eu entre les mains le produit pur.

Il semble donc que les sulfates précédemment signalés avec 4 ou 8 OH_2 se ramènent à un seul sulfate à 6 OH_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DOMANOV, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 594.
- (2) CARIUS, *Ann. Chem. Pharm. Lieb.*, 1856, 98, 53.
- (3) DOMANGE, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (à paraître en juillet 1939).
- (4) SCHUMBICK, *Über das elektromotorische Verhalten der Oxyde des Mangans*. Halle. 1912.
- (5) FRANK, *J. prakt. Chem.* (2), 1887, 36, 451.
- (6) FRÉMY, *C. R.*, 1876, 82, 475.

(Laboratoire de Chimie Minérale
de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

BIBLIOGRAPHIE

Organic Chemistry ; par P. KARRER, Professeur à l'Université de Zurich, traduit de l'allemand par A. J. Mee, 1 vol., 902 p., édition Elsevier, Amsterdam, 1938.

Il est bon d'attirer l'attention sur la traduction anglaise de l'excellent traité de Chimie organique de notre éminent collègue, P. KARRER, Membre d'honneur de la Société. L'éloge de l'ouvrage n'est plus à faire; en dépit du nombre assez important de traités similaires publiés en langue allemande, ce livre en est à sa 6^e édition depuis 1928: un tel succès dispense de longs commentaires. L'édition anglaise est une traduction de la 5^e édition originale, mais les corrections et additions de la 6^e y ont été introduites; elle est donc rigoureusement à jour.

Les grandes divisions généralement adoptées dans l'enseignement ont été conservées: série aliphatique (336 pages), série carbocyclique (352 pages), série bétérocyclique (144 pages). Selon la propre expérience de l'auteur, confirmée d'ailleurs par celle de beaucoup de ses collègues, cette façon d'exposer permet aux étudiants de trouver facilement des repères dans le nombre croissant des faits enregistrés. Dans quelques cas cependant, le sujet est traité dans son ensemble pour mieux faire ressortir la parenté des constitutions: ainsi, par exemple, les glucosides digitaliques sont traités à la suite des acides biliaires et des hormones sexuelles. A propos de ces substances naturelles, remarquons le développement tout particulier dont elles ont été l'objet, de même que les composés présentant un intérêt pour le biologiste: leur isolement, la détermination de leur constitution, leur filiation, rappelle l'auteur dans sa préface, n'ont-ils pas formé le centre des préoccupations de maints chercheurs au cours de la dernière décade. Signalons aussi quelques pages sur les composés organiques contenant du deutérium. Et l'ouvrage comprend enfin une trentaine de tables de constantes physiques, de statistiques industrielles ou de propriétés biologiques très judicieusement choisies.

Le but du Professeur KARRER est de pourvoir l'étudiant d'un traité moyennement développé qui soit un guide parmi l'amoncellement de connaissances dans cette discipline. Si ce but est pleinement atteint, l'ouvrage, par ailleurs, impeccablement présenté, permet aussi à des aînés de se mettre rapidement au courant d'un chapitre délaissé ou peu connu; de sorte qu'il est à la fois « l'ami de l'étudiant », comme le souhaite l'auteur, et celui de tous les chercheurs des domaines de la chimie organique et de la chimie biologique.

a. D.

La synthèse totale en chimie organique; Mémoires de MM. VÖHLER, GERHARDT, M. BERTHELOT, LE BEL, VAN'T HOFF, JUNGFLISCH, LADENBURG, PASTEUR. Préface et commentaires par M. Marcel Delépine, Membre de l'Institut. Les Classiques de la Découverte scientifique. 1 vol. de VIII + 143 p., Gauthier-Villars, éditeur, 1938.

Après quelques textes anciens, destinés à montrer la différence existant entre les méthodes anciennes et modernes d'analyse, M. Delépine donne le mémoire de Vöhler relatif à la synthèse de de l'urée: c'est le premier exemple de synthèse organique totale. Viennent ensuite quelques extraits de Berzélius et de Gerhardt,

montrant l'évolution des idées et on arrive enfin aux travaux fondamentaux de Berthelot, qui forment la partie la plus importante de l'ouvrage. Faire un choix parmi les travaux de ce maître était évidemment délicat. M. Delépine a pensé, avec raison, qu'il fallait surtout montrer l'esprit dans lequel Berthelot a poursuivi ses recherches et dans ce but il a reproduit presque intégralement l'introduction et la conclusion de l'ouvrage classique : « La Chimie organique fondée sur la synthèse ». Suivent quelques mémoires originaux relatifs à la synthèse des corps gras, de l'acétylène, de l'éthylène, du benzène, etc...

Après Berthelot, le problème le plus important a été la synthèse totale de corps optiquement actifs. Aussi trouve-t-on les mémoires fondamentaux de van't Hoff et Le Bel sur le carbone asymétrique et la synthèse de l'acide tartrique et de la cicutine (conicine).

G. ALLARD.

Dissociation. Equilibres chimiques; Mémoires de MM. BERTHELOT, PÉAN DE SAINT-GILLES, SAINTE-CLAIRE DEVILLE, DEBRAY, HAUTEFEUILLE, PESLIN, Henry LE CHATELIER. Préface de M. Pierre Jolibois, Professeur à l'Ecole des Mines. Les Classiques de la Découverte scientifique. 1 vol. de XV + 262 p., Gauthier-Villars, éditeur, 1938.

L'étude des équilibres chimiques, a pris une telle importance, tant théorique que pratique, qu'il était bien naturel que les Classiques de la Découverte scientifique lui consacrent un volume. Cette étude est dominée, en France, par deux grands noms : Sainte-Claire Deville et Le Châtelier, dont on peut dire que l'un fut le grand expérimentateur et l'autre le grand théoricien de la dissociation. On sera heureux de trouver, dans ce volume, de larges extraits des œuvres de ces deux savants; ils sont accompagnés de quelques autres mémoires de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, Debray, Hautefeuille, Isambert et Peslin. La préface de M. Jolibois met bien en lumière l'importance des études sur les équilibres chimiques et résume clairement les idées principales grâce auxquelles s'est constituée la thermodynamique chimique.

G. ALLARD.

Cholesterol content of the blood cells in man; par BRUN G. C. H. K. Lawis et Co. L. T. D., London, 1939.

Cet ouvrage constitue un important travail expérimental. La technique de dosage employée est une modification de celle de Schonheimer et Sperry (réaction de Burchard sur le précipité digitonoside-cholestérol). Les dosages ont porté sur le plasma, sur le sang total et sur les hématies. Les hématies ne contiennent que du cholestérol libre : chez l'individu normal, homme ou femme, quel que soit l'âge, la teneur en cholestérol par litre est de 1,39 g. + 0,05.

Chez des cancéreux sans ictère, le cholestérol des hématies augmente (moyenne 1,55 g.). Dans tous les ictères, le taux du cholestérol des hématies est augmenté (jusque 70 0/0); mais ces augmentations ne sont pas spécifiques de maladies déterminées.

Il n'y a aucune corrélation entre le cholestérol plasmatique et le cholestérol globulaire.

F. KAYSER.

Gmelins handbuch der anorganischen chemie; VIII^e édition.
Edité par Verlag Chemie G. M. B. H., Berlin, 1939.

Les fascicules suivants viennent d'être publiés :

N° 27, partie B, fascicule 4. *Magnésium*. 1 volume 26 × 18 de 126 pages. Prix : 18,75 R. M. On trouvera résumé dans ce volume tout ce qui concerne les systèmes dans lesquels entrent, à côté des sels de magnésium, les sels de lithium, de sodium, de potassium, d'ammonium, d'hydrazonium, d'hydroxylammonium, de rubidium, de césium et de glucinium. L'ouvrage se termine par l'étude des divers procédés techniques de préparation des sels de magnésium (oxyde, hydroxyde, carbonate, chlorure, sulfate), et par une statistique de production. Ce fascicule est le dernier qui soit consacré au magnésium (partie B). La bibliographie est arrêtée en janvier 1939.

N° 35, partie A, fascicule 6. *Aluminium*. 1 volume 26 × 18 de 223 pages. Prix : 27,75 R. M. Ce volume est réservé aux alliages de l'aluminium avec le manganèse, le nickel, le cobalt, l'argent, l'or, le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, le platine, l'iridium, le masurium et le rhénium, contenant éventuellement d'autres métaux étrangers. A côté des diagrammes d'état de ces alliages on trouvera la description de leur préparation, de leurs propriétés chimiques et physiques, et en particulier de leurs propriétés mécaniques et de leur résistance à la corrosion. La bibliographie est arrêtée en septembre 1938.

N° 68, partie B, fascicule 1. *Platine*. 1 volume 26 × 18 de 72 p. Prix : 8,25 R. M. On traite ici de la structure atomique du platine et des transmutations auxquelles il peut donner lieu. On aborde ensuite l'étude cristallographique du métal, puis celle des propriétés mécaniques du solide et du liquide. On termine le présent fascicule par l'étude des propriétés thermiques. La bibliographie est arrêtée en août 1938.

Physikalische Chemie der Grenzflächenvorgänge, 43, Hauptversammlung Breslau, 1-4 Juni 1938. *Deutsche Bunsen-Gesellschaft*. 1 vol. 20,5 × 29, 195 p., 204 fig., 47 tabl., Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin 1938, br. 6 rmk.

On trouvera dans cet ouvrage le texte des mémoires et les résumés des discussions consacrés à la Chimie physique des phénomènes de surface, et qui furent l'objet de la 43^e Assemblée générale de la *Deutsche Bunsen-Gesellschaft*.

Il est superflu d'insister sur l'importance de ces questions pour le chimiste, leur étude est de celles qui nous permet de voir de plus en plus clair dans le mécanisme des réactions chimiques; il est impossible de résumer cet ouvrage, la liste des mémoires présentés serait fastidieuse. Tous ceux qui sont appelés à s'occuper de ces phénomènes et de leurs applications (adsorption, catalyse, etc.) le consulteront avec fruit.

Traité de chimie organique, publié sous la direction de V. GRIGNARD, G. DUPONT, et R. LOCQUIN. Secrétaire de la Rédaction, P. BAUD. T. XIV, un volume grand in-8°, 599 pages. Paris, Masson et Cie, 1939.

Le tome XIV du *Traité de Chimie organique* publié sous la direction de V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin, est consacré aux dérivés azotés de l'acide carbonique et aux composés organo-arséniés, organophosphorés et organosiliciés.

L'étude des dérivés azotés de l'acide carbonique a été confiée à M. Guillaumin dont l'exposé, de près de 400 pages, comporte plus de 3.000 indications bibliographiques. Partant de la formule classique $O=C(OH)_2$ de l'acide carbonique, l'auteur a ordonné son travail en examinant successivement les très nombreux composés que l'on peut théoriquement en dériver par remplacement des groupes $-OH$ et $=O$ par les restes azotés $-NH_2$, $-NHR$, $-NRR'$, $=NH$, $=NR$, $\equiv N$, composés qui sont pour ainsi dire tous connus, sinon sous leur forme libre, du moins à l'état de dérivés divers.

M. A. Guillaumin décrit ainsi les dérivés purement amidés de l'acide carbonique : acide carbamique et urée ; les dérivés iminés : acide iminocarbonique et diimine-carbonique ; les dérivés amido-iminés : iso-urée et guanidine ; les corps de la série cyanique : oxycyanogène, acide cyanique, acide fulminique et cyanamide ; les composés ou « plusieurs groupes carboniques se partagent, en quelque sorte, un atome d'azote » : acide imido-dicarbonique et acide azote-tricarbonique et les substances où l'hydroxylamine, l'hydrazine ou l'acide azothydrique « jouent, en totalité ou en partie, le rôle qui, dans les corps précédents, était dévolu à l'ammoniac ».

L'auteur consacre, ensuite, une étude de plus de 100 pages, semblablement ordonnée, aux dérivés azotés des acides thiocarboniques, puis il examine les dérivés azotés des acides sélénio- et telluro-carboniques et il termine son exposé par un chapitre dans lequel il passe en revue les plus importants travaux relatifs à l'isomérisie et aux formules de constitution des principaux corps étudiés.

Les préparations, mode de formation, propriétés physiques, chimiques et physiologiques s'il y a lieu, l'analyse et les usages divers des substances examinées sont minutieusement exposés et de très importantes monographies terminent de nombreux chapitres.

M. A. Guillaumin tient à faire remarquer qu'il n'a fait sienne qu'à son corps défendant certaines appellations de la nouvelle nomenclature et il met le point final à son sujet par une brève et objective conclusion dans laquelle il souligne l'incertitude qui affecte encore les formules de constitution de nombreux corps étudiés, bien que ces corps, facilement accessibles, de formules brutes très simples, soient à l'origine de la synthèse organique et que les procédés les plus modernes et les plus perfectionnés aient été mis en œuvre pour élucider leur structure (étude magnétique, spectre d'absorption, spectre de rayons X, spectre Raman, etc...).

Au Professeur Ch. Courtot dont on connaît l'importante contribution au t. V du *Traité de Chimie organique* a échu la tâche de rédiger les chapitres consacrés aux composés organoarséniés et organophosphorés.

L'auteur étudie, successivement, les arsénines (anciennement arsines, la syllabe en indiquant, d'après V. Grignard, la trivalence de l'arsenic) primaires et leurs dérivés halogénés, cyanés et hydrosulfocyanés; les arsénines secondaires et leurs dérivés halogénés, cyanés et sulfocyanés; les arsénines tertiaires et leurs halogénures à arsenic pentavalent, les arsénines intranuciéaires dans lesquelles l'arsenic est inséré dans un noyau cyclique; les sels et hydroxydes d'arsonium.

M. Ch. Courtot aborde, ensuite, l'étude des dérivés organoarséniés comportant dans leur molécule un ou plusieurs groupes hydroxyle ou un atome d'oxygène bivalent : acides arsénieux et arsénones, hydroxyarsénines, acides arsineux et arsinones, acides arsiniques, arsoniques et arsones, puis il passe à celle des composés organoarséniés dans lesquels deux atomes d'arsenic sont directement reliés entre eux par une simple ou une double liaison : arshydrazines (cacodyle) et arsénolques (salvarsan). Il poursuit son exposé par les composés organoarséniés dans lesquels le soufre a pris la place de l'oxygène dans un certain nombre des corps précédents : thioarsénones, thioarsinones, thioarsones, sulfures d'arsénines, acides thioarsiniques et thioarsoniques et il traite, pour terminer, du dosage de l'arsenic dans les composés organoarséniés.

M. Ch. Courtot ordonne d'une façon tout à fait semblable une étude d'une cinquantaine de pages des composés organophosphorés et le tome XIV du *Traité de Chimie organique* prend lin par un bref, mais très substantiel chapitre, consacré aux composés organiques du silicium, dû au savant spécialiste anglais, F. S. Kipping et à M. J. Dœuvre.

O. BAILLY.

ERRATUM

Mémoire n° 139, 1939, t. 6, p. 1230 " Sur les spectres Raman de quelques oximes " par M^{lle} Dinah BICQUARD.

Les lignes 40 et 41 de la page 1231 et les lignes 1 et 2 de la page 1232 sont à intercaler entre les lignes 30 et 31 de la page 1231.

Page 1233, dans la légende de la fig. 2, lire : IV oxime de la méthylisopropylcétone.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 JUIN 1939.

Présidence de M. G. DUPONT. Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

M^{lles} FLEURY-LARSONNEAU, GUEIFI, IVANOFF, MM. DROUINEAU et LECOMTE.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. BRUNEL (Henri), Licencié ès sciences, 7, rue F.-Widal, Paris (13°), présenté par MM. COURTOT et URION.

M. HAMMEL (Frédéric), Docteur ès sciences, assistant à la Faculté des Sciences, 14, rue du Général Ducrot, Strasbourg (Bas-Rhin), présenté par MM. CORNEC et KIRRMANN.

M. DE VILLOUTREYS (Pierre), ancien élève de l'Ecole Polytechnique, Secrétaire général de la Chambre syndicale de la grande Industrie chimique, 25, avenue Charles-Floquet, Paris (7°), présenté par MM. DUCHEMIN et JOLIEOIS.

M. LEDERER (Edgar), Docteur ès sciences, 3, rue Georges-de-Porto-Biche, Paris (14°), présenté par MM. G. DUPONT et G. CHAMPETIER.

M. GRAMMATICAKIS (Parros), Docteur ès sciences, Laboratoire de Chimie organique, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5°), présenté par M^{me} RAMART-LUCAS et M^{lle} BIQUARD.

Des plis cachetés ont été déposés : le n° 787, par M. J.-P. FOURNEAU (16 juin), le n° 788, par M. Ch. MARSCHALK (17 juin), le n° 789, par M. Raymond LAUTIÉ (19 juin).

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès sciences de M. B. GOLDSCHMIDT : *Etude du fractionnement par cristallisation mixte à l'aide des radioéléments*, Paris 1939, et de M. Marie de FIQUELMONT : *Contribution à l'étude des chlorures de phosphonitrile et de leurs dérivés*, Paris 1939.

M. le chanoine PALFRAY présente une édition de *Science et Industrie : La technique des industries du pétrole*, supplément à la revue *Mécanique*, n° 284 bis, Paris 1939, et souligne l'intérêt de cette publication.

M. RENCKER communique sur *La trempe des composés vitreux*.

A l'aide du dispositif du dilatomètre à tige, on a observé, à température constante, les variations de volume d'un échantillon de corps vitreux et recherché de quelle façon le volume dépend du passé thermique.

A chaque température, le volume tend vers une valeur finale (verre recuit) indépendante des états antérieurs. La courbe représentant les variations de ce volume final avec la température est formée de deux droites formant un point anguleux.

D'autre part, le volume à 0° d'un échantillon vitreux refroidi brusquement dépend de la température à laquelle le verre a été recuit avant la trempe. Cette variation peut dépasser 2 0/0.

Ces recherches ont porté sur deux composés vitreux : l'anhydride borique et la phtaléine du phénol.

M. POREMSKI, en son nom et celui de M. SANNIÉ, expose ses recherches *Sur la constitution des peptides. II. Spectres Raman et structure des amides*.

Les spectres Raman de l'acétamide, des mono- et diéthylacétamide et de l'iminoéther éthylique ont été obtenus à l'état pur, en solution dans divers solvants et dans diverses conditions expérimentales.

Dans la région spectrale au-dessous de 1500 cm^{-1} , les spectres ne varient sensiblement pas avec le milieu. Au contraire, les changements sont profonds entre 1500 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} : on observe dans cette région plusieurs bandes dont le nombre, l'intensité et la position varient avec la nature de l'amide (substituée ou non) et celle du milieu.

La discussion des schémas possibles de la molécule d'amide et la confrontation des résultats expérimentaux fournis par d'autres méthodes physiques permettent l'attribution univoque de chacune de ces bandes à une forme particulière et théoriquement prévue de l'amide.

Ces formes sont : la forme imino-alcool, la forme de résonance, la forme excitée, la forme amide vraie et le complexe d'association en solution aqueuse.

Quand ces formes coexistent, on observe plusieurs bandes de la double liaison, mais souvent une des formes est particulièrement favorisée dans un des milieux, alors on n'observe qu'une bande unique.

Dans toutes les formes des amides, sauf la forme amide vraie, on a très vraisemblablement affaire à la liaison $C=N$.

Société chimique de France. — Section de Lyon

SÉANCE DU 16 JUIN 1939.

Présidence de M. DŒUVRE, Président.

Sur la dégradation des aminoacides sulfurés par les bactéries propioniques.

MM. DESNUELLE et WOOKEY ont étudié en détail la cinétique de la désulfuration de la cystéine et de la cystine par les bactéries propioniques en vue de comparer l'action de ces organismes à celle de *B. Coli* qui a déjà fait l'objet d'une série de travaux.

Les résultats expérimentaux ont été les suivants :

Des cellules de bactéries propioniques lavées mises en présence de cystéine en anaérobiose et dans un milieu tamponné à p_H 6,4 donnent lieu à un dégagement immédiat d'hydrogène sulfuré de vitesse constante. Il n'y a pas, comme *B. Coli*, de période d'adaptation. D'autre part l'activité désulfurante des bactéries n'est pas inhibée par le toluène jusqu'à une concentration de 10/0 tandis que dans les mêmes conditions l'action de *B. Coli* est presque complètement paralysée.

Le glucose, l'acide lactique et la glycérine augmentent de manière notable la vitesse de désulfuration (environ 3 fois dans le cas du glucose) tandis que les acides acétique, formique et succinique sont sans action.

Les auteurs ont alors recherché l'action inhibitrice de certaines substances en se plaçant par ailleurs dans les meilleures conditions de désulfuration, c'est-à-dire en présence de glucose,

L'acide pyruvique ralentit considérablement la désulfuration de la cystéine. Toutefois cette inhibition ne porte pas directement sur la réaction de désulfuration mais bien sur l'utilisation du glucose par les bactéries ; ce glucose ne peut donc, en présence d'acide pyruvique, exercer son action accélératrice.

L'alanine, au contraire, inhibe la désulfuration sans toucher au métabolisme du glucose. Notons ici que l'alanine n'a aucune action sur la cystéinase de *B. Coli*. D'autres acides aminés voisins (glycocolle, valine, sérine) possède également une action inhibitrice quoique à un moindre degré.

De plus s'il apparaît de l'ammoniaque dans le milieu réactionnel au cours de la dégradation de la cystéine, soit seule, soit en présence d'acide lactique ou de glycérine, aucune trace n'en peut être décelée en présence de glucose ; il faut en déduire, ce qui a d'ailleurs été vérifié directement, que les bactéries en présence de glucose peuvent utiliser l'azote ammoniacal pour leurs synthèses.

En ce qui concerne la désulfuration de la cystine les expériences ont donné les résultats suivants :

Incapables de désulfurer la cystine en l'absence de tout autre métabolite les bactéries propioniques en deviennent parfaitement capables si elles ont à leur disposition de la glycérine, du glucose ou de l'acide lactique. Après une période d'induction de quelques heures, qui n'est d'ailleurs pas utilisée par les cellules pour synthétiser un ferment quelconque, la réaction démarre et se poursuit alors à une vitesse de 5 à 6 fois supérieure à celle observée dans les mêmes conditions pour la cystéine. La cystéine n'est donc pas un intermédiaire dans la dégradation de la cystine comme c'est le cas pour *B. Coli*.

De plus les bactéries propioniques en présence de glucose se sont révélées incapables de désulfurer l'isomère non naturel de la cystine.

Il résulte de toutes ces observations que les bactéries propioniques attaquent la cystéine et la cystine selon deux mécanismes complètement indépendants. Le comportement de ces organismes vis-à-vis des deux amino-acides sulfurés s'est révélé d'autre part fort différent de celui de *B. Coli*.

Etude de l'inflammation spontanée des mélanges binaires d'hydrocarbures; par M. REUTENAUER.

Les recherches sur l'inflammation des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène ont révélé, pour une même pression, l'existence de deux domaines d'inflammation, l'un entre 200° et 300°. l'autre au-dessus de 500°. Ces deux domaines d'inflammation sont caractérisés par des processus d'oxydation en chaînes différents. Les phénomènes de choc dans les moteurs se rattachent au premier mécanisme d'oxydation; c'est donc celui-ci dont l'étude présente le plus d'intérêt pratique.

La méthode expérimentale est la méthode dynamique utilisée sous la pression atmosphérique. Le mélange combustible-oxygène-azote, de composition déterminée, et de débit constant, traverse un récipient cylindrique dont la température augmente lentement; c'est dans cette enceinte que se produisent les phénomènes d'oxydation et d'inflammation.

Pour les hydrocarbures purs, le premier domaine d'inflammation, lorsque celle-ci se produit dans les conditions expérimentales choisies, se situe entre deux températures constantes, quelle que soit la composition du mélange; par rapport aux concentrations, l'inflammabilité croît très rapidement avec le pourcentage en combustible pour les mélanges faiblement carburés, passe par un maximum, puis décroît plus lentement.

La présente étude porte sur les mélanges binaires décaline-tétraline et décaline-dicyclopentadiène, constitués par un hydrocarbure, susceptible de s'enflammer au-dessous de 300°, la décaline, et d'un carbure dont la première oxydation n'entraîne jamais l'inflammation.

Pour ces deux mélanges, les températures minima et maxima de première inflammation sont sensiblement indépendantes de la

composition du combustible mixte. Avec les mélanges faiblement carburés, l'étude des domaines de concentration permettant l'inflammation montre que la combustion, sous une pression donnée d'oxygène, exige une concentration minimum constante en décaline. Or, à la limite inférieure, une inflammation devient possible quand les chaînes prennent naissance en quantité suffisante en un temps donné. L'absence d'influence de la tétraline et du dicyclopentadiène sur cette limite prouve que seule la décaline est responsable de la réaction initiale des chaînes. Au contraire, la concentration maximum en combustible varie très peu avec la composition du mélange des hydrocarbures. Si la décaline propageait seule les chaînes, la limite supérieure d'inflammation, provenant du défaut de comburant, ne dépendrait que de la concentration de ce corps; puisque la concentration maximum en combustible mixte n'est jamais supérieure à celle observée pour la décaline pure, c'est que la tétraline et le dicyclopentadiène participent à la propagation des chaînes auxquelles la décaline seule donne naissance.

Enfin, la concentration minimum en oxygène permettant l'inflammation reste constante pour le mélange décaline-tétraline, tant que la teneur en tétraline de ce mélange ne dépasse pas 50 0/0. Pour les mélanges décaline-dicyclopentadiène, la concentration en oxygène limite inférieure de l'explosion croît très rapidement lorsque l'on substitue progressivement le dicyclopentadiène à la décaline. Cette diminution des possibilités d'explosion prouve que la participation aux chaînes du dicyclopentadiène ralentit fortement la vitesse d'oxydation. Par conséquent, cet hydrocarbure agit comme inhibiteur de la combustion des hydrocarbures plus aisément oxydables, alors que la tétraline est incapable de jouer ce rôle.

Action du gaz sulfureux sur l'hydrure de calcium ;
par P. REMY-GENNETÉ.

Erdmann et Van der Smissen (*Liebigs Annalen*, 1908, **361**, 32) ont contesté l'affirmation de Moissan (*C. R.*, 1902, **135**, 653) indiquant la formation d'hydrosulfite de calcium par action à température ordinaire ou peu élevée du gaz sulfureux sur l'hydrure de calcium. Les essais de ces auteurs ont été effectués sur une échelle de températures s'étendant de -20° à $+250^{\circ}$: un essai sous pression a été aussi négatif.

L'expérience a été reprise de la manière suivante : du calcium métallique, purifié par distillation fractionnée dans le vide et condensé sur un réfrigérant en fer, est soumis à l'action d'hydrogène pur et sec à la température ordinaire puis à une température voisine de 250° de façon à former l'hydrure de calcium.

Après refroidissement, le vide est fait dans l'appareil pour éliminer l'hydrogène non absorbé par le calcium ; puis du gaz sulfureux pur et sec est introduit ; aucune élévation appréciable de température n'est constatée au moment de l'introduction. L'appareil est abandonné pendant 4 jours ; à la fin, l'hydrure de calcium est légèrement chauffé pendant quelques heures (de 100 à 150°).

On constate une absorption lente de gaz sulfureux, mais le produit obtenu, détaché du réfrigérant et traité par l'eau bouillie, ne réduit pas les sels de cuivre et ne décolore pas l'indigo ; il ne contient donc pas d'hydrosulfite.

Cette expérience, effectuée dans des conditions différentes, confirme donc les expériences négatives d'Erdmann et Van der Smissen. Aucun essai sous pression n'a cependant été effectué dans mon étude.

Il est possible que le calcium de Moissan ait réagi parce qu'il contenait du sodium (provenant de la préparation au départ d'iodure de calcium).

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 173. — Chloruration de quelques métaux de la famille du platine par les vapeurs de chlorure d'ammonium en présence d'oxygène; par M. Marcel DELÉPINE.

(4.5.1939.)

Le chlorure d'ammonium en présence de l'oxygène, au rouge faible, transforme en chlorosels le rhodium, le palladium, l'irridium et le platine broyés avec des chlorures alcalins. Ce phénomène s'explique ainsi : l'oxydation de l'acide chlorhydrique en puissance dans la vapeur de chlorure d'ammonium donne du chlore qui attaque le métal; le chlorure formé s'unit au chlorure alcalin. L'attaque prend des proportions auxquelles on ne s'attendrait guère.

Ce travail a pris son origine dans une observation fortuite. Parmi les combinaisons qui permettent d'isoler le chlorure de césium pur, on peut citer le chloroantimonite $\text{Sb}_2\text{Cl}_9\text{Cs}_3$. Ce corps obtenu, on le traite par l'ammoniaque : d'où oxyde d'antimoine, chlorure d'ammonium et chlorure de césium; le peu d'antimoine qui reste dissous étant enlevé par quelques bulles d'hydrogène sulfuré après acidification par l'acide chlorhydrique, il reste en solution du chlorure d'ammonium et du chlorure de césium qu'on amène à l'état sec; après neutralisation par l'ammoniaque, on calcine pour chasser le chlorure d'ammonium.

Or, ayant fait cette calcination dans une capsule de platine, au sein d'un four chauffé électriquement au voisinage de la température de fusion du chlorure de césium, juste pour fritter la masse sur les bords, j'observais des grains abondants d'une couleur rouge rappelant celle du sulfure d'antimoine. En réalité, c'était du platine-II-tétrachlorure de césium (chloroplatinite).

Le four électrique était constitué par un cylindre vertical de terre de 12 cm. de hauteur sur 7,3 de large, soit d'une capacité de 500 cu³. La capsule de platine avait un fond plat d'environ 16 cm² de surface; lors du chauffage, elle reposait au fond du cylindre. Cette capsule avec un mélange d'environ 15 g. de chlorure de césium et 9 g. de chlorure d'ammonium a fourni une première fois 0,20 g., une seconde fois 0,32 g. de platine-II-tétrachlorure de césium en belles aiguilles; elle avait pris un aspect moiré. Les deux opérations avaient ainsi enlevé 0,065 g. puis 0,103 g. de platine. Il ne s'agissait donc pas de traces, mais de quantités fort appréciables.

Mis en éveil par cette attaque plutôt inattendue d'un métal que l'on considère souvent comme assez résistant, j'ai alors refait l'expérience dans un creuset de porcelaine de 5,5 cm. d'ouverture

et 4 cm. de hauteur. Avec 1 g. d'une mousse de platine plutôt très dense (de Caplain St. André), j'ai obtenu 0,27 g. de chloroplatinite. Cette mousse ayant été jugée trop compacte, on lui a substitué un platine très volumineux provenant de la calcination du chloroplatinate de pyridine. Avec 1,036 g. de mousse, 12 g. de chlorure de césium et 12 g. de chlorure d'ammonium, j'ai obtenu 1,14 g. de cristaux et les eaux-mères traitées par l'hydrazine ont encore fourni 0,027 g. de platine solubilisé; au total, 0,40 g. de platine avaient été transformés.

Au cours de ces expériences, on voit naturellement le chlorure d'ammonium se volatiliser; pour empêcher les fumées de se répandre dans le laboratoire: il suffit de coiffer l'orifice du four d'un entonnoir sur lequel presque tout le chlorure d'ammonium se condense; il en sort à peine par la douille. Cette disposition laisse un certain accès à l'air.

Pour récolter le plus possible de cristaux, une fois l'expérience finie, on ajoute avec précaution de petites quantités d'eau; la solution saturée de chlorure de césium dissout très peu de chloroplatinite; on la passe sur un filtre; il reste un mélange de métal inattaqué et de chloroplatinite d'un rouge un peu rabattu; on dissout alors séparément celui-ci par de l'eau bien chaude; la nouvelle solution concentrée convenablement au bain-marie (5 à 10 cm³) cristallise par refroidissement, en belles aiguilles rouges; l'eau mère encore chargée de chlorure de césium facilite la cristallisation. On essore, lave à l'eau alcoolisée, à l'alcool, puis à l'éther et sèche. Les eaux-mères, jointes à la solution première composée surtout de chlorure de césium, sont alors traitées par l'hydrazine à chaud pour en séparer le platine. La méthode s'est appliquée aux autres chlorosels sans grandes modifications, car j'ai immédiatement étendu cette curieuse réaction aux cinq autres métaux de la famille du platine. Disons tout de suite que le ruthénium et l'osmium ne se sont pas attaqués; pour l'osmium, on a observé la formation de peroxyde reconnaissable à son odeur.

Par contre, les autres ont donné des résultats du même genre que le platine, le palladium se révélant comme le plus aisément attaqué; le rhodium l'étant un peu moins et l'iridium, encore moins. Les détails sont donnés plus loin.

Ceci étant, il restait à expliquer le phénomène. J'ai pensé tout de suite qu'on pouvait l'interpréter comme résultant de l'action simultanée de l'air et de l'acide chlorhydrique provenant de la dissociation du chlorure d'ammonium, donc du chlore vis-à-vis du métal, le chlorure alcalin servant à fixer le chlorure du métal noble pour le transformer en chlorosel stable aux températures de l'expérience. On ne fait d'ailleurs durer celle-ci qu'environ une demi-heure à partir du moment où le chlorure d'ammonium vient de condenser assez abondamment, pour s'arrêter quand il ne s'en volatilise plus; pendant ce temps, la température atteint les 550 à 600° requis.

L'air (ou l'oxygène) est nécessaire. Une expérience faite avec 1 g. de Pt, 10 g. de ClCs , 5 g. ClNH_4 dans un tube sur une grille à analyse ne donne rien dans le vide, tandis qu'il se forme du chloroplatinite si on fait passer un courant d'oxygène. Une autre expé-

rience avec le palladium dans le gaz carbonique ne donne pas d'attaque non plus. Dans ce dernier cas, au lieu d'opérer dans un creuset, on avait placé le mélange au fond d'un matras de Kjeldahl reposant sur le fond du four; si on fait alors tomber quelques morceaux de chlorure d'ammonium dans le matras pour remplacer celui qui s'était volatilisé et si on substitue l'oxygène au gaz carbonique, on voit le mélange réactionnel devenir presque aussitôt rouge brun. Etant parti du mélange 0,74 g. Pd, 10 g. ClCs et 5 g. ClNH_3 , on a récolté 1,55 g. de chloropalladite PdCl_4Cs_2 en nature, puis 0,065 g. de palladium dans les eaux-mères. Plus de la moitié du palladium avait été transformé en palladium-II-tétrachlorure de césium, malgré que le mélange initial eût perdu son chlorure d'ammonium lors du chauffage dans le gaz carbonique et que celui qui fut ajouté ensuite n'eût pas été intimement mélangé.

Un second point, c'est que le chlorure d'ammonium est nécessaire; le chauffage du chlorure de césium seul dans une capsule de platine ne donne pas de trace de chloroplatinite. A son tour, le chlorure d'ammonium seul, volatilisé après mélange à de la mousse de platine, la laisse inaltérée; cette expérience fut conduite bien au-dessous du rouge, puisque le chlorure platineux éventuellement formé aurait été décomposé avant 500° . Il faut donc un chlorure alcalin pour fixer le chlorure platineux au fur et à mesure de sa formation.

La réaction est si facile avec le mélange $\text{Pd} + \text{ClCs} + \text{ClNH}_3$ qu'il suffit de chauffer quelques décigrammes de ce mélange au fond d'un tube à essai pour le voir jaunir; en même temps de l'ammoniaque se dégage.

Au cours de la réaction dans l'oxygène ou d'air, on voit nettement de la vapeur d'eau se déposer dans le haut du matras, lorsqu'on opère dans un tel récipient, preuve que de l'hydrogène a été brûlé; l'eau peut provenir aussi bien de l'acide chlorhydrique que de l'ammoniaque, mais celle-ci s'échappe en partie sans brûler, comme le montre l'expérience au palladium.

On n'a pas ici affaire à la réaction étudiée par Hofmann, Hartmann et Nagel (1), d'après laquelle le sel ammoniac en vapeur attaque certains métaux, comme le cuivre, le nickel et le fer (à peine l'argent et l'or), en l'absence d'air ou dans le gaz carbonique. Ces auteurs admettent alors la formation intermédiaire d'un chlorure de métal-ammonium ClMNH_3 avec départ d'hydrogène, ce chlorure se détruisant ensuite avec départ d'ammoniaque et production du chlorure ClM .

C'est bien, à mon avis, le chlore qui doit être pris en considération. Ce ne serait d'ailleurs pas nouveau. La formation de chlore par action de l'air sur le sel ammoniac en présence du platine se trouve, en effet, mentionnée par Stas à propos de la préparation du chlorure d'ammonium pur, dans l'ouvrage intitulé: « Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels (2). »

(1) HOFMANN, HARTMANN et NAGEL, *Ber*, 1925, 58, 808.

(2) STAS. Cet ouvrage, p. 311. Vol. in-4, Bruxelles, 1865.

« J'ai procédé, dit Stas, à la sublimation du chlorure d'ammonium
« dans une grande cornue de platine purifiée au rouge au chlorure
« d'ammonium. Afin d'exclure l'air de la cornue, j'y ai maintenu,
« pendant tout le temps qu'a duré la volatilisation, un très léger
« courant d'ammoniaque sèche. Cette précaution est indispensable ;
« parce que, en présence de l'air et du platine chauffé, la vapeur de
« sel ammoniac produit très facilement de l'acide azotique et
« ensuite du chlore. »

L'explication proposée plus haut concorde avec cette observation.

Ajoutons que l'oxygène est réellement consommé, ainsi que cela résulte de l'expérience suivante. On chauffe dans un matras muni d'un tube à robinet un mélange de Pt, ClCs, ClNH_4 , le matras étant rempli d'air ; le chauffage dilate d'abord et chasse une grande partie de l'air, ce à quoi concourt aussi le développement des vapeurs de chlorure d'ammonium ; lorsque le dégagement d'air semble terminé (ce dont on s'aperçoit par un tube manométrique fixé sur le tube à robinet), on ferme le robinet et continue le chauffage pendant un quart d'heure environ. Après refroidissement, le gaz extrait ne contenait plus trace d'oxygène, mais étant donné le petit volume de gaz résiduel, il ne s'était formé que peu de chloroplatinite, car l'air n'avait pu se renouveler. Si on prend le même matras et si on opère dans un faible courant d'oxygène, on a au contraire une formation abondante de chloroplatinite, mais pas plus que si on emploie un creuset de porcelaine placé dans l'air au fond du four.

Il s'est trouvé, en effet, que le fait de placer la capsule de platine ou le creuset au fond du four cylindrique réalise d'excellentes conditions. On peut s'imaginer à ce sujet l'explication suivante. Considérons un creuset placé au fond du four ; il est chauffé par son pourtour ; l'intérieur étant moins chaud que la périphérie continue à fournir des vapeurs de chlorure d'ammonium ; ces vapeurs séjournent dans le fond du four avant de se condenser et réagissent avec l'oxygène de l'air. On s'explique ainsi que l'expérience réussisse alors mieux que si on chauffe une nacelle dans un tube sur une grille, avec courant d'air ou d'oxygène, car dans ce cas on volatilise le chlorure d'ammonium trop rapidement et, en plus, le courant gazeux l'entraîne dans une zone où il ne peut plus réagir. Les proportions de corps formés importent d'ailleurs assez peu, du moment qu'elles sont notables et ce fut souvent le cas.

J'ai enfin fait quelques expériences avec du gaz chlorhydrique et de l'oxygène pour montrer que le stade invoqué comme explication de l'action du chlorure d'ammonium est une réalité (voir plus loin).

Ceci étant, voici les autres expériences exécutées avec le chlorure d'ammonium ; la plupart se rapportent au chlorure de césium ; mais quelques-unes ont été faites avec d'autres chlorures. Il ne faut considérer les chiffres mentionnés que comme des indications, puisque les rendements sont forcément subordonnés à la capacité du métal, à son broiement, à la température, à la durée de l'essai et probablement aussi à la forme du vase.

PLATINE. Avec *ClCs* (creuset). — Outre les expériences déjà citées, on en a fait deux autres. Avec 10 g. *ClCs*, 5 g. ClNH_4 , 1 g. de mousse du chloroplatinate de pyridine ayant déjà servi, on a eu une première fois 0,78 g. de chloroplatinite, une seconde fois 0,75 g., puis 0,043 g. de platine précipité par l'hydrogène.

Avec *ClRb*. — Mélange 10 g. *ClRb*, 5 g. ClNH_4 , 1 g. Pt en mousse (creuset). La réaction donne à la fois naissance nettement à du chloroplatinite et à du chloroplatinate ; celui ci fut extrait après enlèvement du chloroplatinite, par de plus grandes quantités d'eau très chaude, puis concentration pour voir les octaèdres de chloroplatinate ; le métal des deux solutions fut précipité par l'hydrazine ; la quantité de métal transformé était bien plus faible que dans le cas du chlorure de césium : 0,045 g. sous forme de chloroplatinite, 0,032 g. sous forme de chloroplatinate, au total 0,077 g.

Avec *ClK*. — On n'a eu que 0,003 g. de platine solubilisé, en partant de 15 g. *ClK*, 10 g. ClNH_4 et 1 g. de platine.

Avec *ClLi*. — Il semble s'être formé à un moment donné quelques parcelles rouges avant la fusion, mais l'expérience finie, on n'a trouvé aucune trace de platine solubilisé.

Avec *ClNa*. — Il ne se fait que des traces de solubilisation.

RHODIUM. Avec *ClCs* au creuset. — On n'a fait qu'une expérience avec 10 g. *ClCs*, 5 g. ClNH_4 , et 0,85 g. de mousse provenant de la calcination du chlorure de rhodium-dichloro-tétrapyridine $\text{Cl}[\text{RhCl}_2\text{Py}_4]$. On a récolté 1,19 g. de chlorosel en nature, plus 0,056 g. de rhodium dans les eaux-mères. L'attaque est donc relativement forte.

PALLADIUM. Avec *ClCs* au creuset. — Le palladium provenait de la calcination à fond du chlorure de palladium. Avec 10 g. *ClCs*, 5 g. ClNH_4 et 1 g. de métal, on a récolté 2,16 g. de chloropalladite et 0,035 g. de palladium dans les eaux-mères. L'attaque est remarquablement forte. Ceci a été confirmé par un deuxième essai qui a donné 2,09 g. de chloropalladite avec 0,060 g. de palladium dans les eaux-mères. La masse se fritte ici plus facilement que dans les autres cas. On a vérifié que de petites quantités de chlorure de palladium s'étaient volatilisées avec le chlorure d'ammonium condensé dans l'entonnoir.

Avec *ClK* au creuset. — L'attaque si facile du palladium en présence de chlorure de césium se répercute vis-à-vis du chlorure de potassium, puisque avec *ClK* 10 g., ClNH_4 5 g., Pd 1 g. on a récolté 1,66 g. de chloropalladite et en plus il y avait 0,157 g. de métal resté dans les eaux-mères (PdCl_4K_2 étant assez soluble dans *ClK*, il en reste davantage qu'avec le césium). Plus de la moitié du métal avait été chlorurée.

On a jugé inutile de faire l'expérience avec le chlorure de rubidium.

Avec *ClNa*. — Ici l'attaque a encore lieu. Avec 0,37 g. Pd, 5 g. *ClNa* et 3 g. ClNH_4 en chauffant au rouge à peine visible, on a obtenu une masse dont la solution jaune brun a laissé précipiter 0,04 g. de métal par l'hydrazine.

IRIDIUM. Avec *ClCs* au creuset. — L'iridium provenait de la calcination de l'iridium-III-dipyridinotétrachlorure de pyridine *cis*

[IrPy₂Cl₄]PyH. Avec 10 g. ClCs, 5 g. ClNH₄ et 1 g. d'iridium, on a obtenu 0,20 g. de chloro-iridite probablement sous forme de Ir(H₂O)Cl₅Cs₂; ce sel est peu soluble; il a fallu bien extraire à l'eau chaude pour l'avoir, puis concentrer; la poudre cristalline déposée a été ensuite lavée à l'alcool à 80° pour la débarrasser de chlorure de césium.

Expériences avec le gaz chlorhydrique et l'oxygène.

Rien n'est plus facile que de constater une attaque au rouge faible. Elle devait être évidente puisque Matignon (3) a montré que le système : solution d'acide chlorhydrique + oxygène à 150°, attaque les métaux de la famille du platine. Je me suis contenté de quatre essais donnant des résultats suffisamment variés pour établir que les modalités dépendent du métal et du chlorure. Les expériences forent exécutées dans un matras de Kjeldahl au fond duquel on faisait arriver un courant lent d'oxygène ayant traversé de l'acide chlorhydrique concentré auquel on ajoutait de temps en temps une goutte d'acide sulfurique pur.

Il est évident que ce mode opératoire possède sur l'emploi du chlorure d'ammonium celui de pouvoir être prolongé au gré de l'opérateur, tandis qu'avec le chlorure d'ammonium, la chloruration cesse dès que ce sel s'est volatilisé dans le col du matras.

Platine et chlorure du césium. — Le mélange de 2 g Pt en mousse, 5 g. ClCs, se colore en brun dès qu'on atteint le rouge sombre; au rouge bien visible, la masse fond en un liquide noir qui devient rouge brique au refroidissement; de nombreuses gouttes d'eau viennent se condenser dans le col du matras. Avec les proportions ci dessus, on a récolté 3,4 g. de platine-II-tétrachlorure de césium; il s'était formé en outre une quantité appréciable de platine-IV-hexachlorure de césium. Sans le doser, on en a précipité le platine conjointement avec celui des eaux-mères du ebloproplatinite, ce qui a fourni 0,21 g. de métal. Il s'était donc transformé 1,31 g. de platine sur les 2 g. initiaux.

Platine et chlorure de sodium. — Le mélange 2 g. Pt et 10 g. ClNa s'attaque beaucoup plus difficilement que le précédent. Il a semblé que le chauffage à 600° ne donnait qu'une attaque très faible, mais en maintenant la température plus basse (500-550° env.), on a obtenu au bout de quatre heures un jaunissement très net. Il s'était formé du chloroplatinate correspondant à un poids de platine de 0,09 g. Ici donc se marque franchement une différence avec le chlorure de césium; tandis que le degré Pt^{II} est stable en sa présence, avec le chlorure de sodium, c'est le degré Pt^{IV}, mais à la condition d'opérer à une température plus basse.

Iridium et chlorure de césium. — Grâce à la prolongation possible de la réaction, on a pu attaquer l'iridium très fortement, en

(3) C. MATIGNON, *C. R. Ac. Sc.*, 1902, 134, 1497; 1903, 137, 1051. Je puis d'autant mieux avoir une opinion que j'ai alors exécuté la plupart de ces expériences, à titre de préparateur momentané de Matignon dans son cours du Collège de France.

présence de chlorure de césium. Avec 0,25 g. (env.) d'Ir et 3 g. de ClCs, on a chloruré sous forme de chloroiridite 0,147 de métal et, sous forme de chloroiridate, 0,049 g.; il ne restait que 0,054 g. d'iridium ioattaqué. La chloruration a semblé ne bien se faire que lors du frittage de la masse (j'appelle ainsi le moment où elle perd sa pulvérulence et adhère au verre du matras).

Iridium et chlorure de sodium. — Très curieuse a été l'action du mélange gazeux sur l'iridium (1,20 g.) broyé avec le chlorure de sodium (10 g.). A 600°, ce mélange reste toujours pulvérulent, mais il noircit fortement. Après la réaction, on n'extraît pas trace de chlorosel; l'iridium se transforme en une poussière bleue presque noire d'oxyde d'iridium, si fine qu'elle passe en bleu à travers le liltre, dès que le lavage en est terminé.

Cette poudre séchée à 100°, puis réduite dans l'hydrogène a perdu 13,1 0/0 de son poids, alors que le bioxyde O_2Ir devrait en perdre 14,2. L'action de l'oxygène l'avait donc emporté sur celle du chlore. Cela n'a rien de surprenant, puisque Lunde (4) a montré que le trichlorure Cl_3Ir chauffé dans l'oxygène à 800° se transformait en bioxyde O_2Ir .

Il est évident d'après cet ensemble que la nature du chlorure alcalin intervient largement, par suite d'une sorte d'état de préfusion qui le rend capable de s'unir au chlorure du métal et le soustrait ainsi aux décompositions ultérieures.

Comme le chlorure de césium est celui des chlorures alcalins qui fond le plus bas (sans être décomposé par l'oxygène), il est le plus capable de se combiner aux chlorures métalliques; comme à leur tour, les chlorosels de césium sont les plus stables, d'après les travaux récents de M. Puche (5), on se trouve ainsi dans les meilleures conditions de persistance des chlorosels formés. C'est pourquoi ce fut une chance que j'aie eu précisément à m'occuper de préparer du chlorure de césium dans une capsule de platine en présence de chlorure d'ammonium. Si cela avait été du chlorure de potassium ou de sodium, le phénomène d'attaque eût été très faible ou même nul.

Le présent travail n'a évidemment qu'une valeur indicative de diverses réactivités des corps mis en présence; des mesures exactes de la stabilité ne peuvent ressortir que de travaux du genre de ceux dont se sont occupés si activement M. Gire et M. Puche.

ADDENDUM.

Ce travail était remis à l'impression lorsque M. Georges Méker a bien voulu, au reçu de l'annonce de ma communication à la Société chimique dans la séance du 12 mai, me faire connaître qu'en 1897, il avait signalé un nouveau procédé d'attaque du platine où les sels ammoniacaux entrent également en jeu (6). Ce procédé con-

(4) LUNDE, *Z. anorg. Chem.*, 1927, 163, 345.

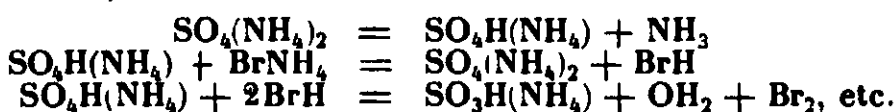
(5) F. PUCHE, *Ann. Chim.* [11], 1938, 9, 233; *Bull. Soc. Chim.* [5] 1939, 6, 200; *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 208, 656.

(6) G. MÉKER, *C. R. Ac. Sc.*, 1897, 125, 1029.

siste à traiter le métal par un mélange de sulfate et de bromure d'ammonium entre 300 et 330°. On obtient ainsi du bromoplatinate d'ammonium $\text{PtBr}_6(\text{NH}_4)_2$. Le chlorure d'ammonium est beaucoup moins favorable.

J'ai aussitôt répété cette expérience. Elle donne de remarquables résultats.

J'estime qu'elle procède d'un tout autre système de réactions que celles exposées ci-dessus. *A priori*, considérant que le sulfate d'ammonium chauffé se décompose en ammoniaque et sulfate acide d'ammonium, on conçoit que ce sel agisse sur le bromure d'ammonium en libérant de l'acide bromhydrique qui est oxydé par une autre portion de bisulfate ; d'où du brome naissant qui transforme le platine en bromure lequel s'unit au bromure d'ammonium. On peut écrire ;



En somme, l'oxygène qu'il fallait prendre à l'air dans mes expériences est ici emprunté au sulfate qui se change en sulfite.

Une expérience bien simple confirme ce processus. Dans le fond d'un tube fermé à un bout de 40-45 centimètres de long et de 2 cm. de diamètre, on a placé 0,21 g. de mousse de platine bien broyée avec 3 g. de sulfate et 3 g. de bromure d'ammonium. L'orifice du tube était muni d'un bouchon et d'un tube à robinet pouvant conduire les gaz dans un barboteur à eau ; on a chauffé les 15 cent. inférieurs dans un four électrique avec ménagement, jusqu'à fusion et bouillonnement de la masse, ainsi qu'il est indiqué par Méker : on a maintenu cet état pendant une demi-heure environ à partir du commencement de la fusion. Il s'est dégagé des quantités considérable d'ammoniaque qui ont chassé l'air, mettant évidemment celui-ci hors de cause ; cette ammoniaque condensée dans l'eau du barboteur ne contenait pas trace de gaz sulfureux ; dans la partie émergente supérieure du tube, il y avait de l'eau condensée ; à la partie émergente inférieure au voisinage de la sortie du four il y avait un anneau de sels ammoniacaux. Cet anneau contenait sulfite, bromure et sans doute un peu de sulfate ; le tube ayant été coupé un peu au-dessous de l'anneau et les sels ammoniacaux dissous, on a dosé le sulfite par l'iode N/10. Il fallut 43 cm³, correspondant exactement aux 0,21 g. de platine d'après les réactions présumées ci-dessus. En réalité, il était resté 0,01 g. de platine inattaqué, ce qui laisse présumer une légère décomposition du sulfate d'ammonium en sulfite, mais celle-ci est très faible, ainsi que l'a démontré une expérience parallèle sans platine ; l'anneau dissous n'a décoloré que quelques dixièmes de cent. cub. d'I N/10.

D'ailleurs, si l'on s'en réfère à un travail de Smith (7) la décomposition du sulfate d'ammonium présente les caractères suivants : à 200-250°, il y a perte d'ammoniaque et de très petites quantités

(7) W. SMITH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1895, 14, 629.

d'anhydride sulfurique ; à 450°, il y a formation d'azote et de gaz sulfureux avec production abondante de sulfite d'ammonium ; à 400°, il y a moins d'azote dégagé avec peu de gaz sulfureux ; à 350-360°, il n'y a que très peu ou pas d'azote dégagé. Comme dans les expériences d'attaque du platine en présence de bromure, en reste au-dessous de cette dernière température, on voit que la décomposition propre du sulfate d'ammonium en sulfite ne doit intervenir que d'une façon insignifiante, et qu'ainsi, l'équation globale peut s'écrire :



Le gaz ammoniac et le gaz sulfureux s'échappent, pour constituer du sulfite d'ammonium dans les parties froides.

Des essais sommaires avec du palladium, du rhodium et de l'iridium ont donné également lieu à une attaque du métal, la plus forte pour le palladium, une moindre pour le rhodium et une très faible, mais certaine, pour l'iridium. M. Méker m'a dit avoir retrouvé ces résultats dans ses notes de laboratoire.

N° 174. — Sur les alcaloïdes de *Roemeria refracta* D. C. Constitution de la Roémérine et synthèse du 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène. IV^e mém. Sur les alcaloïdes des Papavéracées ; par R. KONOWALOWA, S. YOUNOUSOFF et OREKHOFF.

(17.4.1939.)

La dégradation de l'alcaloïde roémérine a conduit à la formation d'un méthylène-dioxyphénanthrène. Aucun corps de cette constitution n'étant connu, on a réalisé la synthèse du 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène. La comparaison de ce corps avec le produit de dégradation de la roémérine a démontré leur non-identité. Ce fait exclut pour le groupe dioxy-méthylénique de la roémérine les deux positions 2.3 et 6.7.

En dehors de roémérine, la plante étudiée contient aussi de l'éphédrine (0,016 0/0) et de la *d*-pseudo-éphédrine (0,024 0/0).

Nous avons montré dans notre précédent mémoire (1) que l'alcaloïde roémérine $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_2$, isolé de la *Papaveracée Roemeria refracta*, doit être envisagé comme un dérivé de l'aporphine et que sa dégradation d'après la méthode de Hofmann donne, comme produit final, un méthylène-dioxy-phénanthrène.

Pour élucider complètement la constitution de l'alcaloïde, il était par conséquent nécessaire de fixer la position du groupe dioxy-

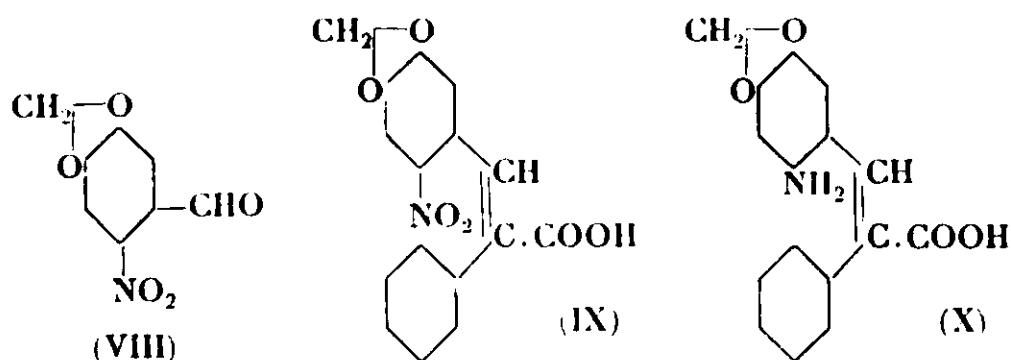
(1) KONOWALOWA, YOUNOUSOFF ET OREKHOFF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939

Etant donné qu'aucun des méthylène-dioxy-phénanthrènes en question n'a été décrit jusqu'à présent, nous avons réalisé la synthèse de l'un de ces corps, à savoir celle du dérivé substitué en position 2.3 (VI) en nous servant de la méthode générale, préconisée par R. Pschorr (2).

En partant du 6-nitropipéronal (VIII), décrit par Fittig et Remsen (3) et dont la constitution a été exactement démontrée par Hers (4), ainsi que par Pictet et Oertli (5), et en le condensant, d'après la méthode de Perkin, avec l'acide phénylacétique, nous avons obtenu l'acide α -phényl-6-nitro-3.4-méthylène-dioxy-cinnamique (IX). La réduction de ce dernier nous a donné l'acide α -phényl-6-amino-3.4-méthylène-dioxy-cinnamique (X), lequel, diazoté et traité par la poudre de cuivre, a donné l'acide 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène-9-carbonique (XI). En chauffant ce dernier avec le quinoléine et le catalyseur au chromite de cuivre (« copper-chromite catalysator ») de Adkins (6), on arrive facilement à éliminer l'acide carbonique, et on obtient le 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène (XII) $C_{15}H_{10}O_2$, bien cristallisé F. 99-100° et donnant du picrate rouge orangé, F. 149-150°.

Pour nous assurer que la réaction s'est réellement faite dans le sens voulu, nous avons hydrolysé le groupe dioxy-méthylénique et nous avons soumis le diphenol obtenu à la méthylation par le diazométhane, ce qui nous a donné le 2.3-diméthoxy-phénanthrène (XIII), déjà décrit par R. Pschorr (7) et fusible à 131-132°.

La marche de la synthèse peut par conséquent être représentée par les schémas suivants :



La comparaison du 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène (XII) ainsi obtenu (F. 99-100°) avec le produit de dégradation de la roémérine (F. 86-87°) a montré que ces deux corps sont nettement différents. Non seulement leurs P. F. accusent une différence de 13°, mais encore leur mélange fond déjà vers 50°.

(2) PSCHORR, *Ber.*, 1896, **29**, 196 ; 1900, **33**, 170, 1816 ; 1901, **34**, 399 ; 1902, **35**, 2726, 4406.

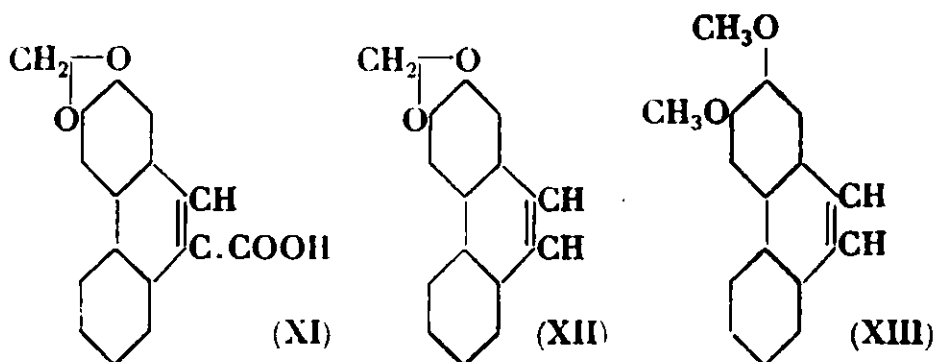
(3) FITTIG et REMSEN, *Lieb. Ann.*, 1871, **159**, 184.

(4) HERZ, *Ber.*, 1905, **38**, 2800.

(5) PICTET et OERTLI, *Ber.*, 1910, **43**, 1337.

(6) ADKINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1091.

(7) PSCHORR, *Ber.*, 1900, **33**, 1831.



Cette non-identité exclue les deux positions 2.3 et 6.7 (formules II et III) du groupe dioxy-méthylénique dans la molécule de la roémérine et il reste à faire le choix entre les trois positions 1.2, 3.4 et 5.6 (formules I, IV et V).

Les travaux, en vue de l'éclaircissement de ce point, sont en cours.

Nous avons signalé précédemment que la plante *Roemeria refracta* contient, à côté de la roémérine, aussi d'autres bases, qui restent dans les eaux-mères. Nous avons réussi à isoler de ces eaux-mères deux bases cristallisées. L'une d'elles F. 118-119° et $[\alpha]_D = +55,55^\circ$, s'est révélée comme étant identique avec la *d*-pseudo-éphédrine. La deuxième base F. 38-39°, donnant un chlorhydrate F. 216-217° et $[\alpha]_D = -34^\circ,4$, est identique avec la *l*-éphédrine. L'identification a été faite par comparaison directe des bases et de leurs sels avec des échantillons de *l*-éphédrine et *d*-pseudo-éphédrine, isolés dans notre laboratoire de *Ephedra equisetina*.

L'éphédrine est un alcaloïde répandu assez largement dans le règne végétal. Sa présence a été en effet constatée dans des plantes appartenant à cinq familles différentes, à savoir dans diverses espèces d'*Ephedra* (Gnetacées), dans *Taxus baccata* (Taxacées) (8), dans *Sida cordifolia* (Malvacées) (9), dans *Catha edulis* (Celastracées) (10) et dans *Aconitum Napellus* (Renonculacées) (11). Sa présence dans *Roemeria refracta* représente le premier cas dans la famille des Papavéracées.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Acide α -phényl-6-nitro-3.4-méthylène-dioxy-cinnamique.

20 g. de 6-nitropipéronal (séché à 65-70° sous 12 mm.) sont soigneusement mélangés avec 16,5 g. de phénylacétate de sodium sec, additionnés de 100 cm³ d'anhydride acétique et chauffés pendant 24 heures au bain-marie bouillant. On distille l'excès d'anhydride acétique dans le vide, on ajoute 200 cm³ à l'eau et on épuise par 700 cm³ d'éther. La solution étherée est agitée avec 400 cm³ d'am-

(8) GULLAND et VIRDEN, *J. Chem. Soc.*, 1931, p. 2148.

(9) GHOSH et DUTT, *J. Indian Inst. Sc.*, 1920, 7, 826.

(10) WOLFES, *Arch. Pharm.*, 1930, 268, 81.

(11) FRENDENBERG et ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2572.

moniaque à 10 0/0. La solution alcaline est acidulée par ClH à 30 0/0 et reprise à l'éther. La solution étherée dépose, après concentration à un volume de 100 cm^3 , l'acide phényl-nitrométhylène-dioxy-cinnamique sous forme d'aiguilles jaunes F. 197-199°, rendement 20 g. L'eau-mère étherée donne encore 6 g. d'acide.

Recristallisé dans l'alcool chaud (1 : 6), l'acide forme des cristaux aiguillés F. 199-200°.

Rendement total : 26 g. (73 0/0 de la théorie).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$ Trouvé C 61,39 H 3,59 N 4,46 et 4,47 Calculé C 61,34 H 3,51 N 4,47

Acide α -phényl-6-amino-3.4-méthylène-dioxy-cinnamique.

11 g. d'acide nitré ci-dessus sont mis en suspension dans 100 cm^3 d'ammoniaque à 10 0/0 et versés, dans l'espace de 10 minutes, dans une solution obtenue avec 71 g. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 200 cm^3 d'eau et 25 cm^3 d'ammoniaque à 25 0/0, chauffée à 80°. On chauffe encore 30 minutes au bain-marie, on essore à chaud et on lave le précipité à l'eau chaude. On neutralise la solution alcaline exactement par ClH , en refroidissant dans la glace, et on épuise à l'éther. En concentrant la solution étherée, on obtient l'acide aminé sous forme de cristaux cubiques, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool (1 : 16).

F. 207-208°. Rendement : 9,2 g. soit 92,5 0/0 de la théorie.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{NO}_4$ Trouvé C 67,68 H 4,43 N 5,04 Calculé C 67,84 H 4,59 N 4,95

Acide 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène-9-carbonique.

17,4 g. d'acide aminé ci-dessus sont dissous dans 1000 cm^3 d'alcool à 70 0/0 et diazotés à 0°, par addition de 200 cm^3 de SO_4H_2 à 10 0/0 et d'une solution de 6 g. de NO_2Na dans 25 cm^3 d'eau.

Après une 1/2 heure d'agitation à la température ordinaire, on ajoute 35 g. de poudre de cuivre (8). On agite le mélange pendant 2 heures, on laisse reposer jusqu'au lendemain, on essore le cuivre, et on concentre la solution dans le vide à un volume de 200 cm^3 . L'acide précipite sous forme de cristaux jaunes, qu'on essore et qu'on lave à l'eau. Rendement 6,3 g. F. 230-238°. L'eau-mère est épuisée avec de l'acétate d'éthyle, tant que ce dernier se colore. Le précipité de cuivre est également lavé à l'acétate d'éthyle. On obtient, après élimination du dissolvant, encore 9,6 g. d'acide cristallisé. F. 235-240°. La totalité de l'acide obtenu (15,3 g.) est recristallisée d'abord dans l'acétate d'éthyle, puis dans l'alcool méthylique chaud. On obtient ainsi de longues et fines aiguilles. F. 255-256°. Rendement : 13,4 g.

L'acide 2.3-méthylène-dioxy-9-phénanthrène-carbonique est assez soluble dans l'acétate d'éthyle, plus difficilement dans l'alcool et l'acétone, presque insoluble dans l'eau.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$ Trouvé C 72,24 et 72,36 H 3,63 et 3,76 Calculé C 72,11 H 3,76

(8) Préparé d'après GATTERMANN, *Ber.*, 1890, 23, 1219.

Elimination de CO₂ (2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène).

1 g. d'acide 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène-9-carbonique et 3 g. de « copper-chromite catalysator » sont additionnés de 10 cm³ de quinquina et chauffés à une vive ébullition jusqu'à cessation complète du dégagement de CO₂ (1 heure environ). Le mélange refroidi est dilué de 150 cm³ d'éther et filtré. Le précipité est lavé à l'éther. Les solutions éthérées sont lavées à ClH à 10 0/0 jusqu'à élimination de la quinquina, puis à la soude à 5 0/0 et finalement à l'eau.

La solution éthérée donne, après évaporation du dissolvant, 0,7 g. d'une masse cristalline F. 95-98°. En faisant cristalliser ce produit dans l'alcool, on obtient le 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène en cristaux tabulaires et incolores F. 99-100°.

Facilement soluble dans l'éther et le chloroforme, assez difficilement l'alcool méthylique et éthylique.

Un mélange de ce corps avec le méthylène-dioxy-phénanthrène obtenu à partir de la roémérine fond déjà vers 50°.

C₁₅H₁₀O₂

Trouvé C 81,07 H 4,57

Calculé C 81,07 H 4,51

En additionnant une solution éthérée de ce corps d'une solution alcoolique d'acide picrique, on obtient le picrate sous forme d'aiguilles rouge orangé. F. 149-150°.

Le dibromure du 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène préparé en solution chloroformique et recristallisé dans l'acide acétique, fond à 228-229°.

Hydrolyse du groupement dioxyméthylénique du 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène et méthylation.

Formation de 2.3-diméthoxy-phénanthrène.

3,4 g. de 2.3-méthylène-dioxy-phénanthrène sont mélangés avec 8 g. de phloroglycine et 40 cm³ d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) et chauffés en tube scellé 5 heures à 140-150°. Le contenu des tubes est dilué de 40 cm³ d'eau, alcalinisé par l'ammoniaque à 25 0/0 et épuisé à l'éther. La solution éthérée est séchée sur du sulfate de sodium anhydre et additionnée d'une solution éthérée de diazométhane, obtenue à partir de 17 g. de nitroso-méthylurée. On laisse reposer à la température ordinaire pendant 5-6 jours, on distille l'excès de diazométhane et on lave la solution éthérée résiduelle à la soude à 5 0/0. Il reste, après élimination de l'éther, une masse huileuse, cristallisant par trituration avec de l'éther. La poudre obtenue est recristallisée dans l'alcool. On obtient ainsi de petites aiguilles incolores F. 130-131°, conformément aux indications de Pschorr (7).

Le dibromure, préparé en solution chloroformique et recristallisé dans l'acide acétique, fond à 159-160°.

Etude des eaux-mères provenant de la préparation de la roémérine.

Les eaux-mères acides, résultant après la séparation du chlorhydrate de roémérine (provenant du traitement de 70 kg de plante), sont fortement alcalinisées par la soude à 40 0/0 et épuisées à fond par l'éther de pétrole. L'extrait étheré est concentré par distillation et le reste du dissolvant évaporé à l'air. La masse résiduelle cristallise partiellement après un repos de 21 heures. Les cristaux sont essorés (eau-mère A) lavés avec un peu d'éther et pétrole et recristallisés dans le benzène chaud. Rendement : 4,2 g. F. 118-119°. Un mélange avec la *d*-pseudo-éphédrine fond à la même température.

0,3818 g. de subst. dans 10 cm³ d'alcool absol. $l = 0,95$ dm.; $n_D = +2,0$ $[\alpha]_D = +55,5$

Le *chlorhydrate*, préparé en solution alcoolique et recristallisé dans l'alcool chaud, fond à 182-183° et ne donne pas d'abaissement du P. F. après avoir été mélangé avec du chlorhydrate de *d*-pseudo-éphédrine authentique. L'évaporation de l'eau-mère A (voir ci-dessus) a donné 30,5 g. d'une huile qui est traitée en solution alcoolique, par l'acide oxalique. Il se dépose aussitôt un oxalate cristallisé (rendement : 12,3 g.). Recristallisé dans l'eau (1 : 13) ce dernier fond à 239-240° et ne donne pas de dépression du P. F. avec l'oxalate de la *l*-éphédrine.

La base, mise en liberté de cet oxalate, fond à 38-39° et donne un chlorhydrate F. 216-217° identique avec le chlorhydrate de la *l*-éphédrine.

0,2000 g. de chlorhydrate dans 13 cm³ d'eau. $l = 0,95$ dm.; $n_D = -0,5$; $[\alpha]_D = -34,4$.

L'eau-mère, résultant après la séparation de l'oxalate de la *l*-éphédrine, a donné, après alcalinisation et épuisement à l'éther, 19,9 g. de bases, cristallisant partiellement par refroidissement. Les cristaux essorés (9,6 g.) étaient formés de *d*-pseudo-éphédrine.

Des dernières eaux-mères on a isolé encore 3,8 g. d'oxalate de *l*-éphédrine et 2,7 g. de *d*-pseudo-éphédrine.

Le rendement total est de 16,5 g. de *d*-pseudo-éphédrine (soit 0,024 0/0 du poids de la plante) et 16,1 g. d'oxalate de *l*-éphédrine, ce qui correspond à 11,2 g. de *l*-éphédrine-base (soit 0 016 0/0 du poids de la plante).

Institut de recherches chimiques et pharmaceutiques.
Section des alcaloïdes, Moscou.

N° 175. — Camphorone et Pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure — 4^e mémoire : hydrogénation en présence de métaux catalytiques (suite); par M. Raymond CALAS.

(25.4.1939.)

En présence de platine catalytique, l'hydrogène se fixe d'abord sur la liaison éthylenique de la camphorone ou de la pulégénone en donnant, suivant que le milieu est neutre ou acide, l'une ou l'autre des dihydrocamphorones stéréoisomères *cis* et *trans*.

La fixation de l'hydrogène ne s'arrête plus au stade cétone comme dans le cas du nickel Raney, mais on obtient très peu d'alcool, l'hydrogénation s'accompagnant de déshydratation.

Par le platine-fer, seule la liaison éthylénique est hydrogénée.

II

Hydrogénation en présence de platine catalytique.

Le platine utilisé est préparé selon le procédé d'Adams et Schriener (1), par action du nitrate de sodium sur le chlorure de platine. Diverses expériences ont été effectuées soit en milieu alcoolique neutre, soit en milieu acétique, sur 3,5 g. de cétone en présence de 1 g. de catalyseur.

1. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE.

a) *En milieu acide acétique.*

Camphorone.....	3,5 gr.
Platine.....	1 gr.
Acide acétique.....	15 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0	—	5	440	10	797
1/4	15	—	465	—	798
1/2	26	1/2	490	1/2	802
—	31	—	520	—	803
1	58	6	543	11	804
—	80	—	570	—	805
1/2	100	1/2	595	1/2	805
—	120	—	620	—	806
2	142	7	645	12	807
—	165	—	665	—	—
1/2	187	1/2	685	13	810
—	210	—	710	—	—
3	238	8	735	14	811
—	260	—	755	—	—
1/2	287	1/2	773	15	812
—	310	—	780	—	—
4	338	9	790	16	813
—	362	—	792	—	—
1/2	390	1/2	793	—	—
—	415	—	796	—	—

Le volume d'hydrogène absorbé cesse de croître à partir de 813 cm³.

Cette hydrogénation a été effectuée sur de la camphorone fraîchement régénérée de sa semicarbazone F. 197°; en opérant sur un produit préparé un an auparavant nous avons obtenu les résultats suivants :

(1) ADAMS et SCHRINER. *J. Chem. Soc.*, 1923, 45, 2171.

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	200
1/2	20	4	235
1	35	1/2	275
1/2	70	5	310
2	95	1/2	350
1/2	130	6	395
3	165		

b) *En milieu alcoolique.*

Camphorone.....	3,5 gr.
Platine.....	1 gr.
Alcool absolu.....	15 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		5	500	10	806
1/4	10	—	525	—	—
1/2	20	1/2	555	11	810
—	40	—	585	—	—
1	62	6	610	12	813
—	85	—	635	—	—
1/2	110	1/2	665	13	815
—	135	—	685	—	—
2	165	7	705	14	816
—	185	—	735	—	—
1/2	210	1/2	755	15	817
—	240	—	775	—	—
3	265	8	780	16	817
—	300	—	785		
1/2	328	1/2	787		
—	355	—	790		
4	385	9	792		
—	415	—	799		
1/2	445	1/2	800		
—	470	—	802		

A partir de la seizième minute, le volume d'hydrogène absorbé n'augmente plus.

Cette opération a été faite sur de la camphorone fraîchement régénérée de sa semicarbazone F. 197°; un produit préparé un an auparavant nous a donné les résultats suivants :

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	285
1/2	30	4	335
1	70	1/2	380
1/2	110	5	425
2	150	1/2	475
1/2	195	6	525
3	240		

2. HYDROGÉNATION DE LA PULÉGÉNONE.

a) *En milieu acétique.*

Pulégénone.....	3,5 gr.
Platine.....	1 gr.
Acide acétique.....	15 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0	—	4	250	8	542
1/4	7	—	270	—	557
1/2	20	1/2	285	1/2	575
—	30	—	305	—	590
1	40	5	325	9	605
—	60	—	340	—	615
1/2	72	1/2	360	1/2	625
—	85	—	380	—	630
2	105	6	400	10	635
—	122	—	420	—	640
1/2	137	1/2	438	1/2	642
—	153	—	455	—	644
3	170	7	475	11	645
—	190	—	480	—	647
1/2	210	1/2	508	12	650
—	230	—	525	—	—

Le volume d'hydrogène absorbé augmente ensuite très lentement jusque vers 750 cm³.

La pulégénone ainsi étudiée avait été fraîchement régénérée de sa semicarbazone F. 184°. En utilisant un produit préparé un an auparavant, nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0	—	1/2	185
1/2	20	4	225
1	40	1/2	265
1/2	65	5	300
2	95	1/2	335
1/2	125	6	375
3	155	—	—

b) *En milieu alcoolique.*

Pulégénone..... 3,5 gr.
Platine..... 1 gr.
Alcool absolu..... 15 cm³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0	—	5	520
1/4	16	—	530
1/2	35	1/2	570
—	55	—	575
1	77	6	580
—	100	—	586
1/2	123	1/2	590
—	150	—	592
2	175	7	594
—	205	—	596
1/2	233	1/2	598
—	265	—	600
3	298	8	605
—	320	—	610
1/2	347	9	612
—	375	—	—
4	405	—	—
—	435	—	—
1/2	465	—	—
—	495	—	—

Le volume d'hydrogène absorbé croît ensuite très lentement jusqu'à 750 cm³ environ.

Nous avons opéré sur de la pulégénone fraîchement régénérée de

sa semicarbazone F. 184°; avec un produit préparé un au auparavant nous avons obtenu les résultats suivants :

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		1/2	275
1/2	25	4	315
1	55	1/2	365
1/2	95	5	410
2	135	1/2	455
1/2	180	6	500
3	225		

3. INFLUENCE DE LA NATURE DU MILIEU SUR LA VITESSE D'HYDROGÉNATION.

L'hydrogénation est plus rapide en milieu alcoolique qu'en milieu acide acétique; cependant la limite est sensiblement la même dans les deux cas.

4. COMPARAISON DE LA CAMPHORONE ET DE LA PULÉGÉNONE.

En présence de platine catalytique, la camphorone et la pulégénone fixent des volumes d'hydrogène peu différents mais, dans les mêmes conditions, l'hydrogénation de la pulégénone est toujours plus lente.

D'autre part la pulégénone paraît moins altérable que son isomère; on observe en effet des différences nettes dans la vitesse d'hydrogénation de la camphorone suivant qu'on utilise des échantillons de cétone préparée depuis peu ou assez longtemps avant l'expérience; dans le cas de la pulégénone ces différences deviennent plus faibles.

5. PRODUITS D'HYDROGÉNATION.

En présence de platine catalytique l'hydrogénation de la camphorone ou de la pulégénone ne se borne pas à la fixation d'une molécule d'hydrogène, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu au cours d'un mémoire antérieur, à 622 cm³ pour 3,5 g. dans les conditions de l'expérience ($t = 20^\circ$, $P = 760$); 800 cm³ environ sont absorbés dans tous les cas.

Nous avons alors pratiqué :

a) Une hydrogénation ménagée de la camphorone et de la pulégénone, en solution alcoolique ou acétique, en arrêtant l'opération après fixation d'un volume de gaz correspondant à une molécule : le produit obtenu est une cétone car il se combine intégralement à la semicarbazide en donnant une semicarbazone. *L'hydrogène se fixe donc d'abord, dans tous les cas, sur la double liaison.*

b) Une réduction plus avancée de ces cétones en ajoutant à leur solution acétique ou alcoolique, au moment où l'hydrogénation ne se fait plus, une petite quantité de catalyseur : l'absorption d'hydrogène reprend alors pour s'arrêter assez rapidement; après une nouvelle addition de platine, on arrive à fixer un volume de gaz

correspondant à deux molécules. On pourrait penser que, dans ces conditions, l'on a obtenu l'alcool saturé $C_9H_{18}O$; en fait le produit d'hydrogénation en contient très peu; en présence d'anhydride phtalique il donne seulement des traces de phtalate; au cours de l'opération il s'est formé principalement du carbure, phénomène observé assez souvent dans l'hydrogénation des cétones en présence de platine.

Nous avons hydrogéné de plus fortes quantités de camphorone et de pulégénone et constaté que les cétones saturées obtenues étaient différentes suivant les milieux utilisés.

(1) *Hydrogénation de la camphorone.*

a) En milieu acétique :

150 g. de cette cétone sont traités en trois opérations. On introduit dans l'appareil à hydrogénation :

Camphorone.....	50 gr.
Platine catalytique.....	5 gr.
Acide acétique cristallisable...	250 cm ³

et on agite

On constate qu'avec une telle proportion de catalyseur il se fixe seulement un volume d'hydrogène correspondant à une molécule. Le produit de réduction est neutralisé par la soude en refroidissant et extrait à l'éther.

Par distillation on recueille 120 g. d'un liquide, $E_{b_{760}} : 179-181^\circ$, sur lequel on fait agir le chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de sodium; on obtient 150 g. d'un composé F. 196° qui est dissous dans l'alcool absolu: par cristallisation il apparaît un seul corps, F. 198° (201° en tube scellé), identique à la semicarbazone de la cétone obtenue en petite quantité dans l'hydrogénation de la camphorone ou de la pulégénone en présence de nickel Raney; c'est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone qui sera étudiée plus loin.

b) En milieu alcoolique.

Dans l'appareil à hydrogénation on introduit :

Camphorone.....	50 gr.
Platine catalytique.....	5 gr.
Alcool absolu.....	250 cm ³

et on agite. On effectue trois opérations identiques.

Dans ces conditions il se fixe uniquement un volume d'hydrogène correspondant à une molécule. Le produit de réduction est extrait à l'éther et distillé; on a 145 g. d'un liquide $E_{b_{760}} : 179-181^\circ$. En présence de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, il donne 160 g. d'un composé, F. 207° , qui est dissous dans l'alcool absolu; par cristallisation il apparaît un seul corps, F. 209° (212° en tube scellé), qui est la semicarbazone d'une dihydrocamphorone déjà obtenue par hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de nickel Raney.

(2) *Hydrogénation de la pulégénone.*

Les résultats sont exactement les mêmes que pour la camphorone : 50 g. de pulégénone, en présence de 5 g. de platine fixent un volume d'hydrogène correspondant à une molécule en donnant suivant la nature du milieu l'une ou l'autre des cétones saturées isomères, semicarbazones F. 209° et F. 198°.

III

Hydrogénation en présence de platine-fer.

Paal et Windisch (2), les premiers, ont étudié l'influence des matières étrangères sur l'activité du platine réduit. Après eux, plusieurs auteurs ont repris cette question et examiné principalement les résultats obtenus en ajoutant au platine divers métaux en petite quantité.

En 1926 notamment, Faillebin (3) utilise un catalyseur préparé par réduction d'un mélange d'acide chloroplatinique et de chlorure ferrique et auquel il donne le nom de platine-fer. Il montre que de nombreuses cétones, hydrogénées en présence de ce produit, donnent l'alcool correspondant, alors que, par le platine pur, il se fait plutôt le carbure.

Nous avons essayé l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone dissoutes dans l'acétate d'éthyle, en présence de platine-fer.

Préparation du platine-fer.

On mélange :

Résidu sec d'évaporation (à 40 0/0 de platine) d'une solution chlorhydrique d'acide chloroplatinique	10 gr.
Eau distillée	10 cm ³
Solution de chlorure ferrique à 30 0/0	3 cm ³
Solution commerciale de formol à 40 0/0	7 gr.

On refroidit fortement et on ajoute 10 g. de soude pure en solution aqueuse saturée; le noir de platine précipite et entraîne les composés du fer qui sont sous forme gélatineuse. Le mélange est abandonné à lui-même 24 heures puis filtré.

1. HYDROGÉNATION DE LA CAMPHORONE.

Camphorone.....	3.5 gr.
Platine-fer.....	1 gr.
Acétate d'éthyle.....	15 cm ³

(2) PAAL et WINDISCH. *Ber.*, 1913, 46, 4010.(3) FAILLEBIN. *Ann. Chim.*, 1925 (10), 4, 160 et 496.

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		—	83	20	263
1/4		6	95	21	270
1/2		—	98	22	278
3/4	4	7	105	23	285
1	8	8	118	24	291
—	14	9	134	25	298
1/2	20	10	147	26	305
—	23	11	160	27	312
2	28	12	173	28	318
—	33	13	185	30	338
1/2	37	14	207	35	355
—	41	15	219	40	375
3	45	16	227	45	398
—	54	17	238	52	415
4	62	18	247	57	460
—	68	19	257	60	470
5	77				

Le volume d'hydrogène absorbé croît ensuite très lentement et il y a arrêt vers 550 cm³.

2. HYDROGÉNATION DE LA PULÉGÉNONE.

Pulégénone.....	3,5 gr.
Platine-fer.....	1 gr.
Acétate d'éthyle.....	15 cm ³

Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³	Temps en minutes	Hydrogène absorbé en cm ³
0		5	64	16	205
1/4		—	70	17	213
1/2		6	80	18	220
3/4	2	11	88	19	528
1	7	7	95	20	235
—	10	—	102	21	243
1/2	12	8	111	22	250
—	15	—	118	23	258
2	18	9	126	24	265
—	22	10	142	25	271
1/2	25	11	148	30	305
—	29	12	161	35	330
3	33	13	176	40	350
—	42	14	190	50	380
4	49	15	198	60	400
—	55				

Le volume d'hydrogène absorbé croît ensuite très lentement jusqu'aux environs de 540 cm³.

3. RÉSULTATS.

En présence de platine-fer, la camphorone et la pulégénone fixent seulement une molécule d'hydrogène en donnant exclusivement une cétone saturée; en effet, le produit obtenu se combine intégralement à la semicarbazide et il y a formation d'une semicarbazone, F. 209° (212° en tube scellé), identique au même dérivé de la cétone obtenue par hydrogénation au platine pur eu milieu neutre. Nous remarquons d'autre part que la pulégénone est réduite plus lentement que son isomère.

IV

*Conclusions sur l'hydrogénation catalytique de la camphorone
et de la pulégénone.*

Des résultats précédents nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) Au point de vue du catalyseur.

Des divers catalyseurs utilisés dans les mêmes proportions, c'est le platine qui permet l'hydrogénation la plus rapide; le nickel Raney présente cependant l'avantage d'être moins coûteux et, à condition d'en employer une assez forte quantité, les résultats deviennent excellents; avec le platine-fer les vitesses sont nettement plus faibles.

Dans tous les cas, l'hydrogène se fixe d'abord sur la double liaison; d'ailleurs le nickel Raney et le platine-fer ne permettent pas de dépasser le stade cétone. En présence de platine, on arrive au carbure mais la réduction se fait alors beaucoup plus difficilement et exige de grosses quantités de catalyseur. Les métaux catalytiques apparaissent ici à nouveau comme les agents d'hydrogénation spécifiques de la fonction éthylénique.

2) Au point de vue du p_H du milieu.

Le p_H du milieu influe non seulement sur la vitesse d'hydrogénation, mais aussi sur la structure du produit de réduction.

En effet, en milieu neutre ou alcalin, on obtient principalement, quel que soit le catalyseur utilisé, l'une des deux dihydrocamphorones alors que l'hydrogénation en milieu acide conduit à l'autre isomère; nous verrons plus loin que la première a la structure trans, la deuxième, la forme cis, ce qui est en accord avec les vues de Skita.

3) Comparaison de la camphorone et de la pulégénone.

Pour ces deux isomères, l'allure générale des courbes d'absorption d'hydrogène en fonction du temps est identique. Mais, dans les mêmes conditions, la pulégénone s'hydrogène toujours plus lentement; nous avons constaté aussi qu'elle se conservait mieux que son isomère. Ceci est en accord avec sa structure, une double liaison étant normalement plus stable si elle est intranucléaire que si elle est seulement nucléaire. Néanmoins les différences sont assez faibles.

N° 176. — Camphorone et pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure. Dihydrocamphorones cis et trans (5^e mémoire); par Raymond CALAS.

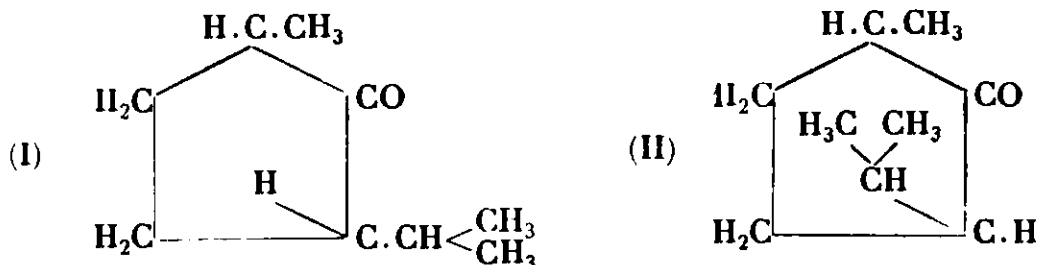
(25.4.1939.)

Nous étudions dans le mémoire ci-dessous les deux dihydrocamphorones stéréoisomères *cis* et *trans*, obtenues par hydrogénation catalytique de la camphorone et de la pulégénone et purifiées par

passage à l'état de semicarbazone, comme il a été exposé dans des communications précédentes.

L'examen de leurs propriétés physiques, ainsi que la comparaison de leur vitesse d'oximation, permet d'attribuer au composé correspondant à la semicarbazone F. 198° la structure *cis*, au produit correspondant à la semicarbazone F. 209° la forme *trans*, point de vue qui sera confirmé dans un mémoire ultérieur.

Dihydrocamphorones cis (I) et trans (II) (1).



Nous avons vu précédemment comment l'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de divers catalyseurs permettait d'obtenir deux cétones saturées isomères ou dihydrocamphorones, de formule $C_9H_{16}O$, purifiées par passage à l'état de semicarbazone.

Nous allons étudier les cétones obtenues par hydrolyse des semicarbazones F. 198° et F. 209°.

1. — *Dihydrocamphorone retirée de la semicarbazone F. 198°.*

Hydrolyse de la semicarbazone.

On introduit dans un ballon :

Semicarbazone F = 198°.....	100 g.
Acide oxalique cristallisé.....	300 g.
Eau.....	500 cm ³

On chauffe quelques minutes et on entraîne à la vapeur d'eau la cétone qui s'est formée ; on extrait ensuite à l'éther, on neutralise la solution étherée au bicarbonate et, par distillation, on obtient 70 g. de produit Eb_{14} : 70° que nous appellerons dihydrocamphorone [A].

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable, dont les constantes physiques seront examinées plus loin, comparativement à celles de son isomère. Nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés.

Dérivés de la dihydrocamphorone [A].

a) *Semicarbazone*. — Ce composé a été préparé à partir de la dihydrocamphorone régénérée elle-même de la semicarbazone F. 198° ; nous avons pu constater ainsi que l'hydrolyse n'a pas

(1) R. CALAS, C. R., 1938, 206, 59.

amené d'isomérisation de la cétone : le produit obtenu fond en effet à 198° (201° en tube scellé). C'est une poudre blanche micro-cristalline, très peu soluble dans les divers solvants organiques ; son analyse a été indiquée dans un mémoire antérieur.

b) *Oxime*. — On fait réagir sur la cétone le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de soude selon la technique d'Auwers (2) :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux on introduit :

Dihydrocamphorone [A]	10 g.
Chlorhydrate d'hydroxylamine.....	15 g.
Soude.....	1 g.
Alcool.....	250 g.

On chauffe une heure au bain-marie bouillant. On étend ensuite d'eau et on fait une extraction à l'éther. La solution étherée est lavée à l'acide chlorhydrique étendu, puis à l'eau, séchée sur le sulfate de sodium et distillée. On obtient 8 g. de produit Eb₁₅ : $118-119^{\circ}$ qui se solidifie difficilement en donnant des cristaux fusibles à $76-77^{\circ}$.

3) *Carbanilidoxime*. — Dans un Erlenmeyer on introduit 5 g. d'oxime F. $76-77^{\circ}$, en solution dans l'éther de pétrole absolu et on ajoute 5 g. d'isocyanate de phényle. Au bout d'un quart d'heure on voit apparaître des aiguilles blanches fusibles à $124-125^{\circ}$. On les fait recristalliser dans le mélange benzène-éther de pétrole ; le point de fusion s'élève à 142° et n'est pas modifié par de nouvelles cristallisations.

Analyse. — Dosage N (Dumas). N 0/0 trouvé 10,30 calculé pour C₁₄H₂₂N₂O₂ 10,21

2. — Dihydrocamphorone retirée de la semicarbazone F. 209° .

100 g. de semicarbazone F. 209° sont hydrolysés par l'acide oxalique suivant la technique indiquée plus haut ; on obtient 70 g. de cétone Eb₁₄ : 70° , que nous appellerons dihydrocamphorone [B].

C'est un liquide incolore d'odeur agréable, identique à celle de son isomère ; comme pour ce dernier nous étudierons seulement ici quelques-uns de ses dérivés.

a) *Semicarbazone*. — Par action de la semicarbazide sur la dihydrocamphorone [B] régénérée de la semicarbazone F. 209° (212° en tube scellé), on repasse à ce même composé ; il n'y a donc pas eu isomérisation au moment de l'hydrolyse.

C'est une poudre blanche micro-cristalline, encore moins soluble que son isomère dans les solvants organiques ; son analyse a été indiquée au cours d'un mémoire antérieur.

b) *Oxime*. — Traitée par l'hydroxylamine selon le procédé d'Auwers, la dihydrocamphorone [B] donne une oxime Eb₁₆ : 117° . Ce dérivé, après plusieurs années, n'a pas cristallisé.

c) *Carbanilidoxime*. — En présence d'isocyanate de phényle, l'oxime Eb₁₆ : 117° se transforme en carbanilidoxime. On a des aiguilles blanches fusibles à 139° après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène (1/10) et d'éther de pétrole (9/10).

Analyse. — Dosage N (Dumas). N 0/0 trouvé 10,16 calculé pour C₁₄H₂₂N₂O₂ 10,21

(2) AUWERS, *Ber.*, 1889, 22, 604.

3. — *Propriétés et structure des dihydrocamphorones obtenues.*

La dihydrocamphorone peut exister sous deux formes stéréoisomères *cis* et *trans* suivant que les radicaux méthyle et isopropyle sont du même côté ou de part et d'autre du plan de la molécule. Ayant obtenu les deux cétones isomères, nous allons essayer de déterminer leur structure respective en examinant leurs constantes physiques ainsi que leur vitesse d'oximation.

a) *Constantes physiques.* — Elles sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	R. M. trouvée	R. M. calculée p. $C_{10}H_{16}O$	Viscosité η 24° 5 ctp.	Tension super- ficielle γ 24° 5 dynes/cm.	Parachor trouvée	Parachor calculé p. $C_{10}H_{16}O$
Dihydrocampho- rone [A].....	41,44	41,57	0,1563	31,10	372	369
Dihydrocampho- rone [B].....	41,47	41,57	0,1577	31,20	373	369

Nous constatons que les constantes de ces deux isomères sont excessivement voisines. Faisons cependant deux remarques :

1) Les densités et indices sont plus forts, la réfraction moléculaire est plus faible pour le corps [A] que pour l'isomère [B]; la règle d'Auwers conférerait donc au premier la structure *cis*, le second étant l'isomère *trans*.

2) L'étude de la viscosité, plus grande pour le composé [B], lui ferait attribuer également la forme *trans*.

b) *Etude des vitesses d'oximation des dihydrocamphorones [A] et [B].* — La réaction de l'hydroxylamine sur une cétone est une réaction réversible, qui n'est pas instantanée, et dont la vitesse dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels le facteur stérique comme l'ont indiqué, après Kehrman (1889) qui fut le premier à signaler ce fait, Haller et ses collaborateurs; Cornubert, en particulier, a montré que l'influence du facteur stérique était prédominante puisque certaines cétones polysubstituées ne donnent pas d'oxime. En dehors de ces cas limites, où une accumulation de radicaux empêche complètement la réaction, il en est pour lesquels l'influence n'est marquée que par une diminution de vitesse. Petrenko Kritchenko (3) a entrepris le premier l'étude quantitative de l'empêchement stérique relative à la formation des oximes; Vavon (4) et ses élèves ont poursuivi ces recherches ainsi que Ruzicka (5); enfin Anziani (6) a cherché les conditions les plus favorables à l'étude des vitesses d'oximation.

Il faut remarquer qu'à la réaction principale se superpose une réaction de décomposition de l'hydroxylamine, très faible il est vrai, mais qui, suivant les conditions, amène des perturbations dans le calcul de la constante de vitesse.

Mode opératoire. — Guidé par le travail d'Anziani, nous avons adopté le mode opératoire suivant, pour lequel « la vitesse de

(3) PETRENKO KRITCHENKO, *Ber.*, 1901, 34, 1702.

(4) VAVON et IVANOFF, *C. R.*, 1923, 477, 453.

(5) RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1933, 15, 8.

(6) ANZIANI, Thèse de Sciences, Nancy, 1936.

réaction devient beaucoup plus grande que celle de démolition de l'hydroxylamine » (Anziani).

On prépare :

- 1) Une solution alcoolique normale de citone (1.40 g. pour 10 cm³);
- 2) Une solution aqueuse normale de chlorhydrate d'hydroxylamine (6,95 pour 100 cm³);
- 3) Une solution aqueuse normale de soude.

Dans un ballon de 50 cm³ on introduit :

5 cm³ de solution (1).
5 cm³ d'eau.
et l'on complète à 50 cm³ avec de l'alcool à 80°.

On met dans un autre ballon de 50 cm³ :

10 cm³ de solution (2).
10 cm³ de solution (3).
et l'on complète avec de l'alcool à 80°.

On porte les deux ballons 1/4 d'heure dans un thermostat réglé à 40°, puis on mélange leur contenu; on prélève 10 cm³ du mélange et on note cet instant comme origine des temps.

La prise d'essai de 10 cm³, étendue de 50 cm³ d'eau distillée, est dosée avec une solution d'acide chlorhydrique N/20 en présence de bleu de bromophénol. De nouveaux prélèvements sont effectués et dosés à des intervalles déterminés.

Vitesse d'oximation de la dihydrocamphorone [A].

à $t = 40^\circ$.

t en minutes	ClH N/20 en cm ³	$K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - V}{V}$ (7)
0	19,8	
40	18,9	(0,0011)
170	17,9	0,00073
250	16,4	0,00085
295	15,7	0,00068
490	13,4	0,00090

K moyen = 0,00084.

en éliminant la première mesure qui s'écarte beaucoup trop des suivantes.

Vitesse d'oximation de la dihydrocamphorone [B].

à $t = 40^\circ$.

t en minutes	ClH N/20 en cm ³	$K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - V}{V}$
0	20	
40	19,1	0,0011
170	18,5	0,0012
250	14,9	0,0013
295	12,4	0,0010
490	12,1	0,0010

K moyen = 0,0011.

(7) Un essai de calcul de constante de vitesse nous a montré que c'est l'équation du deuxième ordre,

$$K = \frac{1}{t} \frac{V_0 - V}{V} \text{ qui représente le mieux les faits.}$$

V_0 = nombre de cm³ de ClH N/20 au temps zéro

V = — — — — —

Rapport des constantes de vitesse :

$$\frac{K \text{ Dihydrocamphorone [B]}}{K \text{ Dihydrocamphorone [A]}} = 1,33.$$

c) *Structure des dihydrocamphorones obtenues.* — Nous constatons que la formation d'oxime est plus rapide à partir de la dihydrocamphorone [B] que de l'isomère [A]. D'après nos connaissances sur l'empêchement stérique, il convient d'attribuer à la cétone [B] la structure *trans*, à la cétone [A] la forme *cis*.

Comme nous l'avons vu, l'étude de la viscosité et l'application de la règle d'Auwers confirment cette conclusion.

Enfin l'isomère [B] se forme en majeure partie dans l'hydrogénation catalytique de la camphorone ou de la pulégénone en milieu neutre ou alcalin, alors que la dihydrocamphorone [A] est obtenue en milieu acide. D'après la règle de Skita, cette dernière doit être la cétone *cis*, le composé [B] ayant la forme *trans*.

Ce faisceau de constatations permet de conclure que le corps [A] est la dihydrocamphorone *cis*, le corps [B] la dihydrocamphorone *trans*. Ce point de vue sera d'ailleurs confirmé dans un mémoire ultérieur.

Divers auteurs ont obtenu, par des méthodes différentes, des composés cétoniques correspondant à la dihydrocamphorone. Nous avons groupé dans le tableau ci-dessous les propriétés ainsi que le mode d'obtention de ces corps.

Dihydrocamphorone.

	Ebullition	Semicarbazone	Oxime
Blanc : Synthèse	180°	204°	Liquide
Bouvault et Locquin : Synthèse	181°	210°	Liquide Eb ₂₅ = 127°
Martine : Synthèse	180-181°	206°	
Perkin (Junior) : Synthèse	180°	203°	
Semmler : Oxydation du dihydrocamphorol ..	184-185°	196-197°	79°
Wallach : Oxydation du dihydropulégénol ...	184-185°	194°	77-78°
Wallach : Oxydation du dihydrocamphorol ...	184-185°	198°	71-72°
Wallach : Réduction du nitrosochlorure de l'apofenchène		197-198°	78°
Godchot et Taboury : Hydrogénation de la camphorone par le nickel, à 180°	182-183°	197-198°	78°
Calas : Dihydrocamphorone <i>cis</i>	179°,7	198°	76-77°
Calas : Dihydrocamphorone <i>trans</i>	179°,8	208°	Liquide Eb ₁₀ = 117°

De la comparaison de ces résultats avec les nôtres, il ressort que la dihydrocamphorone de synthèse est vraisemblablement constituée, au moins en majeure partie, par l'isomère *trans* ; dans tous les autres cas c'est l'isomère *cis* qui se forme.

N° 177. — Camphorone et Pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure; par M. Raymond CALAS (6° mémoire): Hydrogénation des dihydrocamphorones, transposition de la cétone trans en son isomère cis.

(25.4.1939).

L'hydrogénation de la dihydrocamphorone *cis* par le sodium et l'éther aqueux d'une part, par le sodium et l'alcool absolu d'autre part, conduit à un mélange des deux dihydrocamphorols *cis* et *trans* correspondants déjà étudiés au cours d'un mémoire antérieur. Dans les mêmes conditions, la cétone *trans* donne également les deux alcools dérivés de la cétone *cis*. Ce phénomène peut être interprété en admettant que l'hydrogénation est précédée d'une énolisation. En effet, ces deux cétones présentent des formes énoliques communes et donnent, en présence des organo-magnésiens, une certaine proportion d'énol; à partir de l'énol, le retour à la cétone se fait dans la forme *cis* qui est donc la plus stable.

Les résultats de l'hydrogénation de la camphorone et de pulégénone sont interprétés d'une manière analogue.

I

Hydrogénation des dihydrocamphorones

L'hydrogénation de la camphorone et de la pulégénone en présence de métaux catalytiques a permis d'obtenir les deux cétones saturées ou dihydrocamphorones isomères *cis* et *trans*, mais, quel que soit le catalyseur, il n'a pas été possible de parvenir aux alcools. Nous avons alors entrepris la réduction de chaque dihydrocamphorone par le sodium et l'éther aqueux d'une part, le sodium et l'alcool absolu d'autre part.

I. — Hydrogénation de la dihydrocamphorone cis.

i°) Par le sodium et l'éther aqueux. — 37 g. de cétone sont hydrogénés par 35 g. de sodium en milieu éthéro-aqueux saturé de bicarbonate de sodium. Le produit de la réduction, fractionné au vide, donne :

a) 3 g. $E_{b_{15}} < 75^\circ$

b) 27 g. $E_{b_{15}} = 76^\circ$

c) 3 g. $E_{b_{15}} = 77-78^\circ$

Les points d'ébullition suffisamment bas nous font penser que l'hydrogénation est incomplète. En effet, le produit moyen ne se combine pas à l'anhydride phtalique et seule une faible partie des 3 g. $E_{b_{15}} = 77-78^\circ$ donne l'ester phtalique.

On reprend la réduction sur les 27 g. $E_{b_{15}} = 76^\circ$ en solution étherée plus concentrée et en augmentant les proportions de sodium.

Dans ces conditions un tiers environ de cétone est hydrogéné; le produit de réduction se combine à l'anhydride phtalique en

donnant un composé $F = 82^\circ$ qui est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole; on sépare ainsi une fraction $F = 114^\circ$ (1/3 environ) sous la forme de beaux rhomboèdres réfringents, et une fraction beaucoup plus soluble, $F = 84^\circ$, (2/3 environ), en micro-cristaux. Ces composés sont les esters des dihydrocamphorols étudiés dans un mémoire antérieur. Ils ont même forme cristalline, même point de fusion, et les alcools qu'on en retire, oxydés par l'acide chromique, donnent une même dihydrocamphorone, semicarbazone $F = 198^\circ$.

Ces alcools sont les isomères *cis* et *trans* dérivés de la cétone *cis*.

2°) Hydrogénation par l'alcool absolu et le sodium.

14 g. de cétone sont hydrogénés par 20 g. de sodium et 150 cm³ d'alcool absolu.

On retire 10 g. de produit $Eb_{15} = 84^\circ$ qui se combinent entièrement à l'anhydride phthalique en donnant les deux phthalates $F = 114^\circ$ et $F = 84^\circ$ dans les mêmes proportions qu'au (1°).

II. — Hydrogénation de la dihydrocamphorone *trans*.

1°) Par le sodium et l'éther aqueux.

37 g. de cétone sont hydrogénés par 35 g. de sodium en milieu éthéro-aqueux, saturé de bicarbonate de sodium.

On retire :

a) 3 g. de produit $Eb_{15} < 78^\circ$ b) 20 g. de produit $Eb_{15} = 79^\circ$ c) 8 g. de produit $Eb_{15} = 82-83^\circ$

La fraction moyenne ne se combine pas entièrement à l'anhydride phthalique, alors que l'estérification est à peu près totale pour la fraction $Eb_{15} = 82^\circ-83^\circ$.

D'après ces résultats, la cétone considérée semble plus facile à hydrogéner que son isomère *cis*.

L'ester phthalique est purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole. On sépare ainsi deux composés : l'un $F = 114^\circ$ (1/3 environ), l'autre $F = 84^\circ$ (2/3 environ).

Le produit $F = 114^\circ$ est en tous points identique à celui obtenu dans les hydrogénations précédentes : par saponification il permet d'isoler un dihydrocamphorol présentant les propriétés du dihydrocamphorol *cis* correspondant à la cétone *cis*. Il donne d'ailleurs naissance, par oxydation chromique, à cette cétone, semicarbazone $F = 198^\circ$.

Le composé $F = 84^\circ$ est le phthalate acide du dihydrocamphorol *trans* issu de la cétone *cis* : l'alcool qu'on en retire conduit également par oxydation à cette cétone semi-carbazone $F = 198^\circ$.

2°) Hydrogénation par l'alcool absolu et le sodium.

14 g. de cétone sont hydrogénés par 20 g. de sodium et 150 cm³ d'alcool absolu.

On retire 11 g. de produit $Eb_{15} = 84^\circ$ qui se combinent entièrement à l'anhydride phthalique et on obtient, dans les mêmes proportions qu'au (1°), les phthalates $F = 114^\circ$ et $F = 84^\circ$ identiques aux précédents.

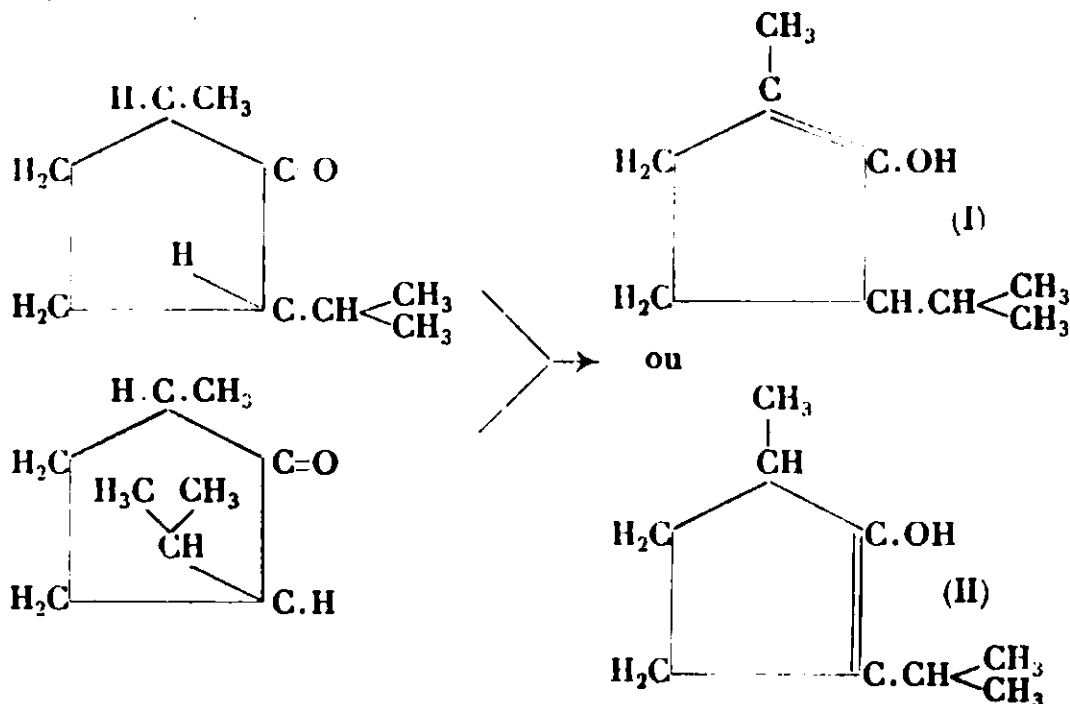
EN CONCLUSION : *L'hydrogénation des deux dihydrocamphorones cis et trans conduit dans tous les cas à un mélange de deux dihydrocamphorols stéréoisomères cis et trans, correspondant tous les deux à la cétone cis.*

II

Transposition de la dihydrocamphorone trans en son isomère cis.

Comme nous l'avons vu plus haut, nous ne sommes pas parvenu, quel que soit le procédé utilisé, à obtenir les alcools dérivés de la dihydrocamphorone *trans*; en effet, par réduction, celle-ci donne toujours les alcools correspondant à la cétone *cis* qui paraît donc être la plus stable.

Si nous considérons les dihydrocamphorones *cis* et *trans* nous voyons qu'elles possèdent deux formes énoliques communes (I) et (II).



A partir de l'énol ou de ses dérivés le retour à la cétone se fera dans la forme la plus stable.

Or dans certains cas les organo-magnésiens sont de bons agents d'énolisation. Cette action a été mise en évidence pour la première fois par Grignard et Savard (1) sur la pulégone, par M^{me} Bredt-Savelsberg (2) sur le camphre; ces auteurs remarquent en effet que l'addition d'organo-magnésiens à ces cétones donnait lieu à la formation d'un hydrocarbure et qu'après hydrolyse on retrouvait une quantité importante de cétone initiale: ceci ne peut s'expliquer que par la formation d'énol.

(1) GRIGNARD et SAVARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 1081.

(2) M^{me} BREDT-SAVELSBERG, *Journ. Prakt. Chem.*, 1924, 107, 65.

Grignard et Savard purent d'ailleurs isoler le benzoate d'énol de la pulégone et même l'énol libre.

Bu présence des organo-magnésiens, les dihydrocamphorones donnent une certaine proportion d'énol que nous avons dosée.

Enolisation des dihydrocamphorones.

Blanchon (3) a fait une étude systématique des phénomènes d'énolisation par les organo-magnésiens. Il résulte de ses observations que la proportion des réactifs, leur concentration et la durée de la réaction n'influent pas sur le résultat final.

Guidé par ce travail, nous avons évalué la proportion d'énol donné par les dihydrocamphorones *cis* et *trans* en présence de bromure d'isopropylmagnésium.

a) *Mode opératoire.* — 0 g. 176 de substance, dissous dans l'éther anhydre, sont traités par un excès de bromure d'isopropylmagnésium en solution éthérée.

Le volume de propane saturé de vapeur d'éther qui se dégage est mesuré au moyen d'un gazomètre à eau. On en déduit la proportion d'énol formé.

Soit V_t cm³ à t° .

Le volume V_o du gaz dans les conditions nouvelles est :

$$V_o = V_t \frac{H_o - (F + f)}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}$$

où

H_o = pression atmosphérique
 F = tension de la vapeur d'éther à t°
 f = — — — d'eau à t°

Le pourcentage X d'énol est alors :

$$X = \frac{V_o \times M \times 100}{V_M \times p}$$

M = poids moléculaire de la cétone étudiée
 p = poids de cétone mis en réaction
 V_M = 22400 cm³

Nous avons contrôlé cette technique en effectuant deux mesures : l'une avec de l'eau, l'autre avec de l'alcool absolu ; les résultats ont été, en pour cent de composé hydroxylé :

Eau : 99,5
 Alcool : 100

b) *Résultats.* — 1° Enolisation de la dihydrocamphorone *cis*.

$p = 0,176$ g. $t = 22^\circ$ $H_t = 767$ mm. $H_o = 764$ mm. $F = 450$ mm.
 $f = 19,6$ mm. $V_t = 135$ cm³ $V_o = 48,3$ cm³ 0/0 d'énol = 17,2

(3) BLANCHON., Thèse d'Université, Lyon, 1930.

2° Enolisation de la dihydrocamphorone *trans*.

$p = 0,176$ g. $t = 22^\circ$ $H_t = 767$ mm. $H_o = 764$ mm. $F = 480$ mm.
 $f = 19,6$ mm. $V_t = 145$ cm³ $V_o = 52$ cm³ 0/0 d'énol = 18,5

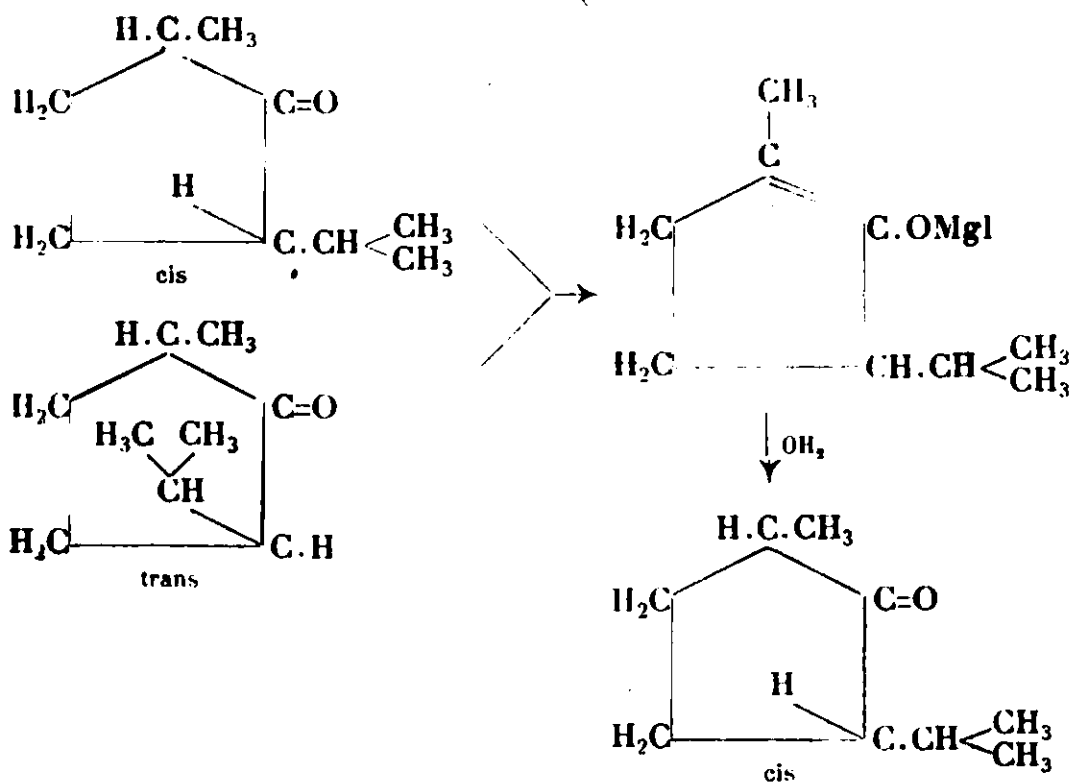
Transposition de la dihydrocamphorone trans.

L'énolisation des dihydrocamphorones est donc importante. Nous avons effectué cette réaction sur de plus fortes quantités de chaque cétone et décomposé les combinaisons organo-magnésiennes. Les produits résultant de ces décompositions se combinent à la semicarbazide :

1° — La semicarbazone obtenue à partir de la cétone *cis* ainsi traitée fond à 198° comme la semicarbazone de la cétone initiale.

2° — La semicarbazone obtenue dans le cas de la cétone *trans* peut être fractionnée, dans l'alcool absolu, en deux composés : l'un $F = 209^\circ$, comme la semicarbazone de la cétone initiale, l'autre, $F = 198^\circ$ comme la semicarbazone de la cétone *cis*, ce dernier dans la proportion de 15 0/0 environ, ce qui correspond à la quantité d'énol qui s'est formée au cours de l'opération.

La forme énolique donne donc la cétone *cis* et cette dernière est bien la plus stable.



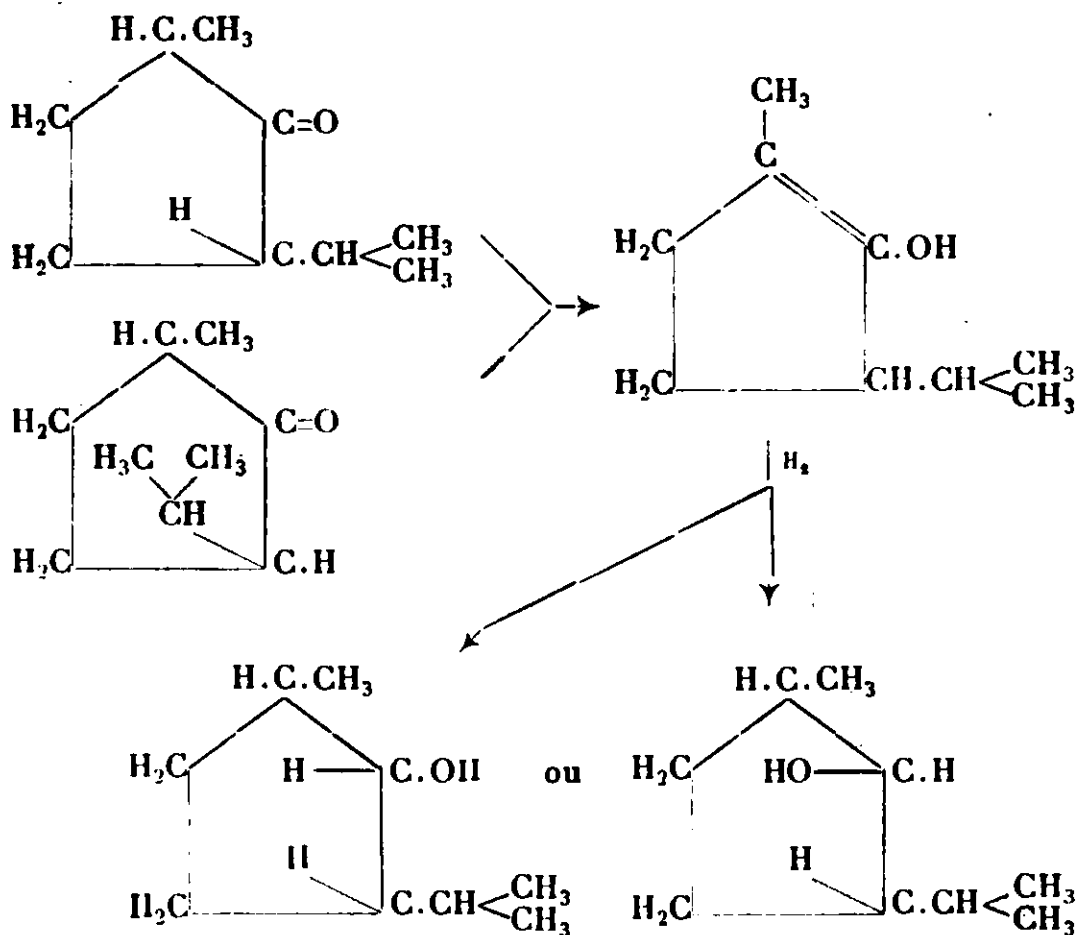
III

Hypothèse sur le mécanisme des hydrogénations des dihydrocamphorones, de la camphorone et de la pulégénone.

Les résultats précédents permettent d'émettre une hypothèse sur le mécanisme des diverses hydrogénations étudiées au cours

de nos divers mémoires sur la camphorone et la pulégénone et leurs produits de réduction.

1^o — L'hydrogénation des deux dihydrocamphorones *cis* et *trans*, soit par le sodium et l'alcool absolu, soit par le sodium et l'éther aqueux, donne toujours les alcools correspondant à la cétone *cis*; l'explication en est facile si l'on admet que la réduction est précédée d'une énolisation : la liaison éthylnique se sature et le radical méthyle ou isopropyle qui lui correspond [forme (I) ou (II)] s'oriente vers sa position la plus stable. Nous avons vu, en étudiant l'énolisation par les organo-magnésiens, que la forme stable est celle où les deux radicaux sont en *cis*.



2^o — L'obtention des mêmes dihydrocamphorols à partir de la camphorone ou de la pulégénone s'expliquerait d'une manière analogue.

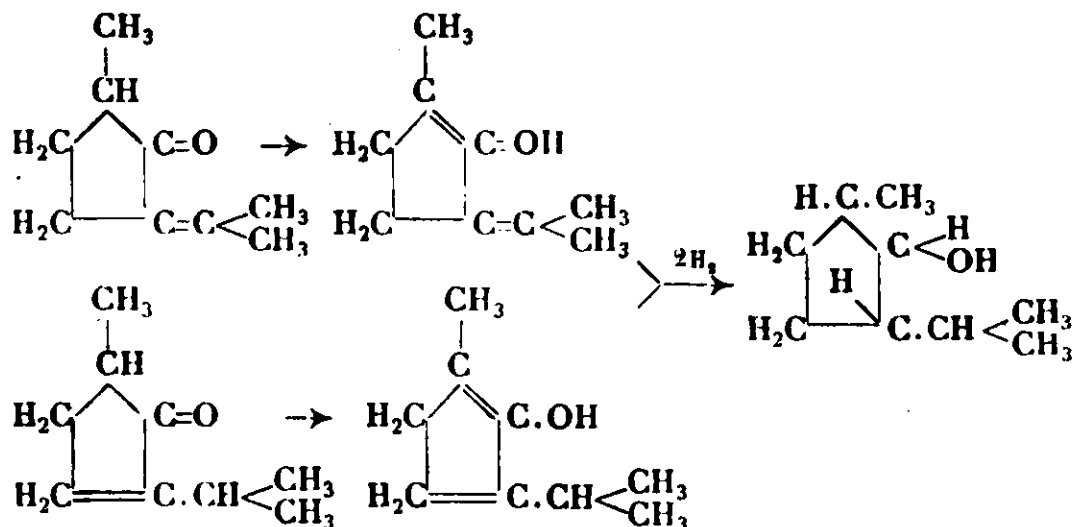
Nous avons ici un nouvel argument en faveur de l'hydrogénation de la forme énolique : la camphorone ou la pulégénone, par le sodium et l'éther aqueux, donnent un mélange de *deux alcools saturés et pas d'alcool non saturé ni de dihydrocamphorone*. Ceci ne peut être dû à un excès d'hydrogène puisqu'on retrouve en fin d'opération une partie de camphorone ou de pulégénone inaltérée.

Il faudrait donc admettre que la double liaison et le carbonyle sont réduits *simultanément* et avec la *même facilité*; or, en présence de métaux catalytiques, nous avons constaté qu'il n'en était

pas ainsi, la fonction éthylnique s'hydrogénant très rapidement, et le groupement cétone peu ou pas du tout,

Si l'on suppose la formation préalable d'un énol, soit ici, d'un alcool diénique, les fonctions non saturées deviennent de même nature et s'hydrogènent avec la même facilité (4), d'où obtention d'alcools saturés sans produits intermédiaires.

Les radicaux méthyle et isopropyle s'orientent l'un par rapport à l'autre dans la position la plus stable, c'est à dire, comme nous l'avons vu, la position *cis*.



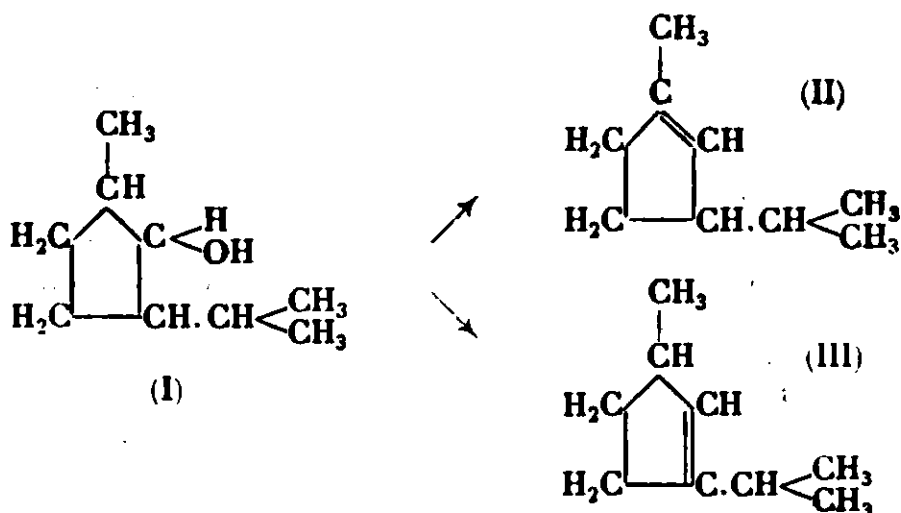
N° 178. — Camphorone et Pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure. — 7^e mémoire : Déshydratation des dihydrocamphorols précédemment décrits; structure de la cétone correspondante; par M. Raymond CALAS.

(25.4.1939.)

Les deux dihydrocamphorols *cis* et *trans* décrits au cours d'un mémoire antérieur, donnent par déshydratation un seul et même carbure, le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène. Ceci permet d'admettre que la cétone qui leur correspond possède la structure *cis*; si elle était sous la forme *trans* chacun des deux alcools devrait conduire à un carbure différent.

Par perte d'une molécule d'eau le 2-méthyl-5-isopropyl-cyclopentanol (I) peut donner théoriquement soit le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène (II), soit le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_2 -cyclopentène (III).

(4) La double liaison intranucléaire est réduite plus lentement que la double liaison nucléaire, mais la différence des vitesses est faible (camphorone et pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure, par M. Raymond CALAS, 4^e mémoire).



Semmler et Schoeller (1) ont réalisé cette opération par l'acide oxalique; ils obtiennent un produit Eb.: 144-146° ($D_{20}^{20} = 0,801$, $n_{5893}^{18} = 1,4178$), qu'ils pensent être un mélange des carbures (II) et (III). Par déshydratation en présence de chlorure de zinc, MM. Godchot et Taboury (2) ont un composé Eb.: 143-145° ($D_{18}^{18} = 0,786$, $n_{5893}^{18} = 1,4465$) qui, d'après eux, est également un mélange.

Nous avons réalisé la déshydratation par l'anhydride phthalique des deux dihydrocamphorols cis et trans décrits au cours de mémoires antérieurs. Après avoir exposé le détail de nos expériences nous montrerons comment les résultats obtenus viennent confirmer nos conclusions sur la structure de la cétone qui correspond à ces alcools.

1. Déshydratation du dihydrocamphorol cis.

Dix grammes d'anhydride phthalique sont introduits dans un ballon surmonté d'une colonne à distillation et muni d'une ampoule à brome. On chauffe au bain d'huile à 130-140°, puis on fait arriver lentement par l'ampoule 5 grammes de dihydrocamphorol cis régénéré de son phthalate acide F. 114°. Il distille un mélange d'eau et de carbure qui est condensé et recueilli.

Sur le distillat on fait une extraction à l'éther, on sèche sur du sulfate de sodium et on chasse l'éther. Il reste 4 grammes d'un composé qui, après rectification, présente les constantes physiques suivantes :

$$\text{Eb.}_{767} = 138^{\circ}\text{--}139^{\circ} \quad D_{18}^{18} = 0,7935 \quad n_{5893}^{18} = 1,44354$$

$$\text{R. M.} \quad \text{Trouvée } 41,47 \quad \text{calculée pour } \text{C}_9\text{H}_{16} \quad 41,10$$

$$\text{Viscosité } \eta_{19} = 0,724 \text{ centipoises} \quad \text{Tension superficielle } \gamma_{18^{\circ}} = 27,8 \text{ dynes/cm.}$$

$$\text{Parachor} \quad \text{trouvé } 358 \quad \text{calculé pour } \text{C}_9\text{H}_{16} \quad 349$$

Afin de savoir si ce produit est un corps pur ou un mélange de carbures nous préparons son nitroso chlorure :

(1) SEMMLER et SCHOELLER. *Ber.*, 1904, 37, 236.

(2) GODCHOT et TABOURY. *C. R.*, 1913, 166, 471.

Nitroso chlorure.

Préparation. — Dans un erlenmeyer de petite capacité on introduit :

Carbure $\text{Eb}_{757} = 138^\circ$ 4 g. Nitrite d'éthyle 4 g. Acide acétique 4 g.

On refroidit dans la glace et on ajoute lentement 12 grammes d'acide chlorhydrique. Après une demi-heure, on observe la formation d'un corps solide qui est essoré rapidement et mis à cristalliser dans l'alcool méthylique où il est peu soluble. Par évaporation il se dépose un seul dérivé, F. 119° (en tube scellé). *Le carbure correspondant est donc un corps pur.*

Analyse : Dosage du chlore.

Le nitrosochlorure est dissous à chaud dans un excès connu de soude alcoolique N/10. On ajoute une certaine quantité d'alcool éthylique et on dose la soude qui n'a pas réagi par l'acide sulfurique N/10 en présence de phénolphtaléine.

D'où :

Cl 0/0 trouvé 18,73 calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NOCl}$ 18,78

Nitrolpipéridide.

On prépare ce composé en faisant réagir la quantité calculée de pipéridine sur le nitrosochlorure en suspension dans l'alcool méthylique.

Le nitrolpipéridide passe en solution et se dépose, par évaporation de l'alcool, sous forme de belles aiguilles blanches F. 161° (en tube scellé ou sur le mercure).

Structure de ce carbure.

D'après ses dérivés cristallisés, ce carbure peut être considéré comme le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène (II).

En effet le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_2 -cyclopentène (III) qui est susceptible de se former également dans la déshydratation du dihydrocamphorol, possède des dérivés cristallisés très différents : Wallach, qui en a bien déterminé la constitution, a préparé son nitrosochlorure fusible à 75° après cristallisation dans l'alcool éthylique et le nitrolpipéridide correspondant F. 106° .

Nous avons donc bien affaire au 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène, obtenu pour la première fois à l'état de pureté. Il ne nous a pas été possible de déterminer sa structure d'une autre manière, étant donné la difficulté de préparer les dihydrocamphorols purs en forte quantité.

2. Déshydratation du dihydrocamphorol trans.

La déshydratation du dihydrocamphorol trans régénéré de son phtalate acide F. 84° a été effectuée de la manière indiquée pour son isomère cis.

10 grammes d'alcool ont permis d'obtenir 8 grammes d'un carbure $Eb_{757} : 138^{\circ}$.

En présence de nitrate d'éthyle et d'acide chlorhydrique ce composé a donné uniquement un nitrosochlorure F. 119° (en tube scellé) qui, par action sur la pipéridine, fournit un nitrolpipéridide F. 161° .

La déshydratation des deux dihydrocamphorols cis et trans conduit donc à un seul et même carbure : le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène.

3. Structure de la cétone correspondant aux dihydrocamphorols étudiés.

Dans les mémoires précédents nous avons été amené à indiquer que les deux dihydrocamphorols obtenus dérivait d'une même cétone possédant la structure cis, c'est-à-dire dans laquelle les radicaux méthyle et isopropyle sont situés d'un même côté du plan du cycle. La déshydratation de ces alcools permet de confirmer cette constitution.

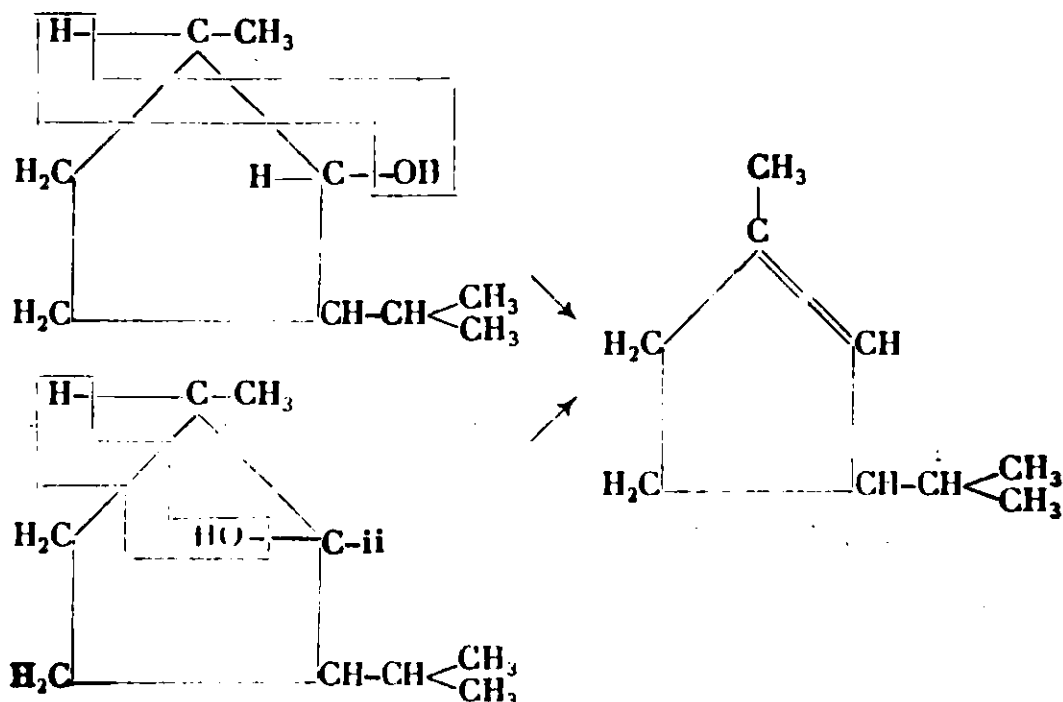
Notre raisonnement sera basé sur le fait qu'il se forme dans les deux cas un seul et même carbure.

Ceci, qui s'explique pour les alcools issus de la cétone cis, serait beaucoup plus difficile à admettre pour les dérivés de la cétone trans.

Envisageons en effet les deux hypothèses :

a) Les alcools dérivent de la dihydrocamphorone cis.

En examinant la situation des atomes d'hydrogène en (2) et (3), on voit qu'ils sont situés tous les deux à la même distance de



l'oxhydrile dans le cas du *cis* comme dans le cas du *trans*. Il n'existe donc pas de position favorisée pour la déshydratation; celle-ci sera commandée seulement par le degré de labilité des atomes d'hydrogène en (2) et (5), degré différent du fait qu'ils sont liés à des atomes de carbone ne supportant pas tous les deux un même radical substituant. Or les deux dihydrocamphorols considérés donnent le même carbure : le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène.

b) Les alcools dérivent de la dihydrocamphorone trans.

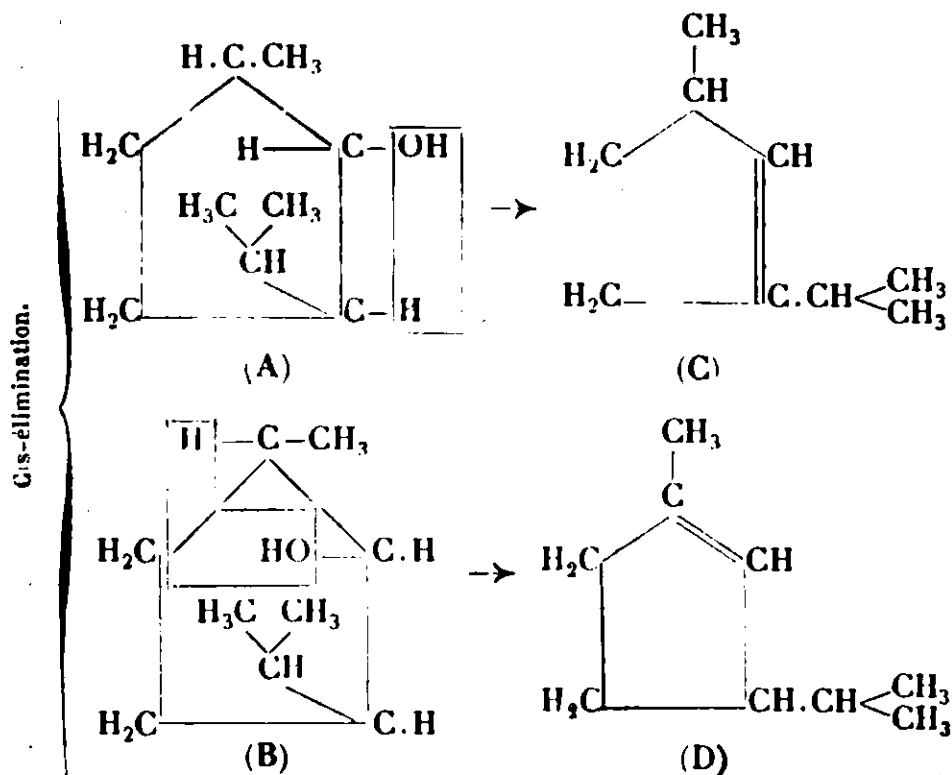
Ici la situation respective des atomes d'hydrogène en (2) et (5) n'est plus la même par rapport à l'oxhydrile suivant que ce groupement est d'un côté ou de l'autre du plan du cycle.

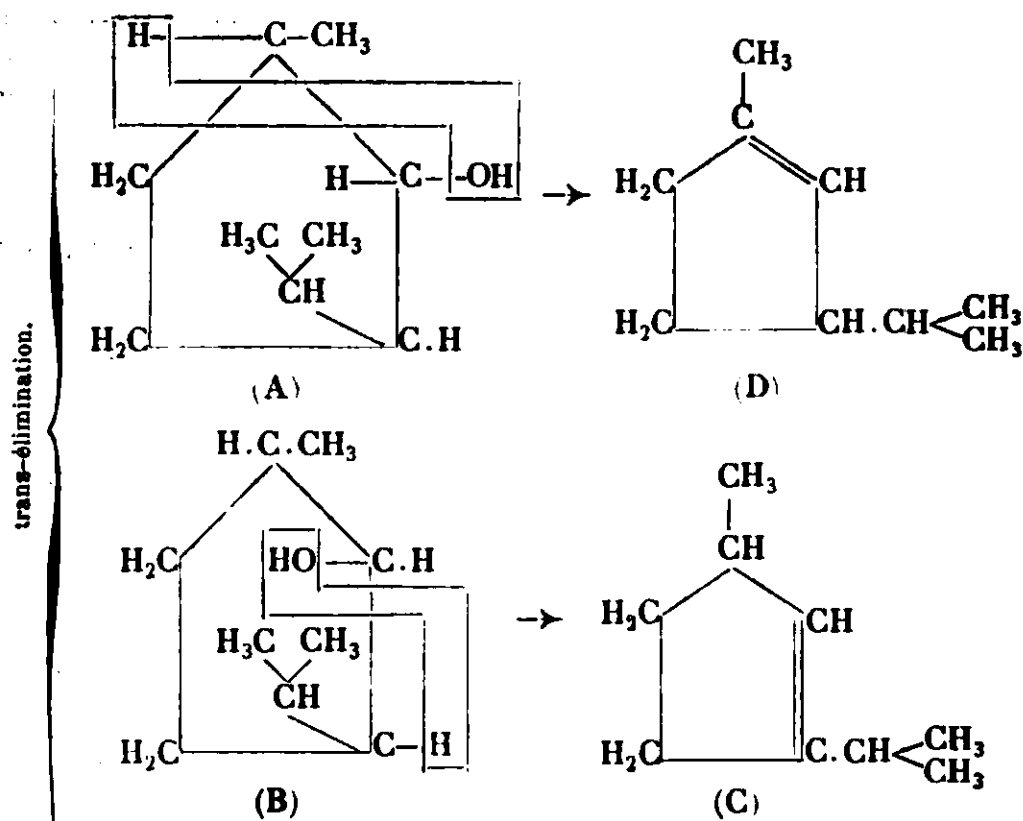
La déshydratation se fera à partir de l'hydrogène en (2) dans le cas de l'alcool que nous appellerons [A] et à partir de l'hydrogène en (5) dans le cas de l'alcool [B]. On aura soit le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 cyclopentène [C], soit le 1-méthyl-3-isopropyl- Δ_1 -cyclopentène [D].

C'est ce qui doit se passer si l'on admet la *cis*-élimination. Ce principe, longtemps indiscuté, a été critiqué par plusieurs auteurs qui ont montré quelques exemples d'élimination en *trans*.

Si l'on applique le principe de la *trans* élimination à la déshydratation des alcools considérés, on voit que l'alcool [A] doit donner le carbure [D], l'alcool [B] l'isomère [C] c'est-à-dire l'inverse de ce que l'on obtenait dans le cas précédent.

Mais, que l'élimination se fasse en *cis* ou en *trans* on doit obtenir deux carbures différents. Or, nous avons constaté que les deux





dihydrocamphorols conduisent à un seul et même carbure. Il est donc permis d'attribuer à la cétone qui leur correspond la structure cis.

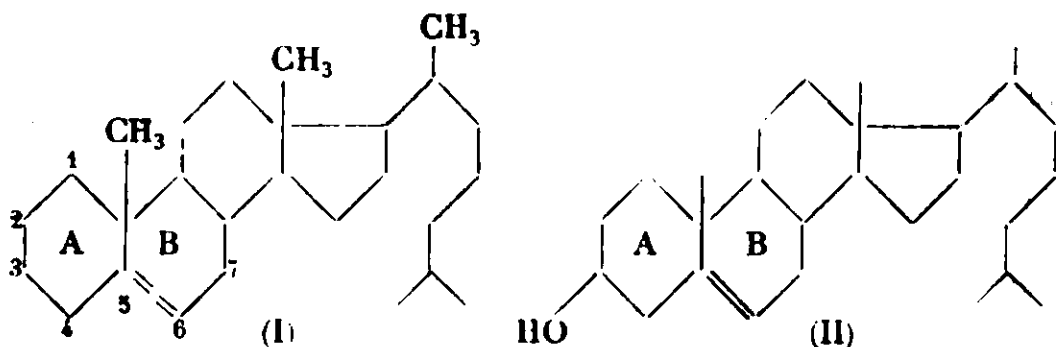
Ce raisonnement serait sans valeur si la différence de labilité des atomes d'hydrogène en (2) et (5) était telle que le même doive toujours se combiner à l'oxhydrile quelle que soit sa position par rapport à ce groupement. Ceci paraît peu vraisemblable, les radicaux méthyle et isopropyle qui leur correspondent étant de nature chimique analogue.

**N° 179. — Hydrogénation catalytique de quelques dérivés 5.6-dibromés du groupe des stérols ;
par J. DÉCOMBE et J. RABINOWITCH.**

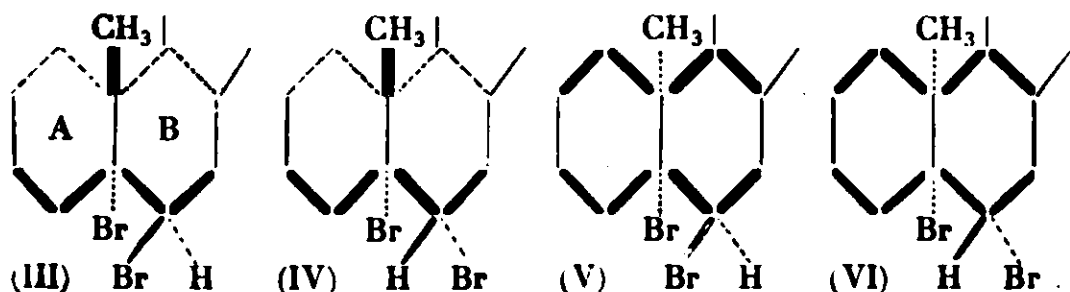
(11.5.1939.)

Lorsqu'on fixe une molécule d'halogène sur la double liaison du cholestène ou du cholestérol, on fait apparaître deux carbones asymétriques, ce qui revient à dire qu'il y a quatre isomères possibles : deux dérivant du squelette carboné du cholestane et deux dérivant du coprostaène. Les auteurs ont pensé que l'hydrogénation catalytique d'un certain nombre de dérivés dihalogénés de ce groupe permettrait de fixer leur structure stérique. L'expérience a montré qu'il fallait à cet égard considérer séparément les dérivés dibromés et les dérivés dichlorés. Les premiers perdent simultanément leurs deux atomes de brome en régénérant le composé éthylénique initial. Les seconds, lorsqu'ils s'hydrogènent, fournissent d'abord un composé monohalogéné saturé, puis finalement un dérivé du cholestane, ce qui fixe la nature de leur squelette carboné.

On sait que le cholestène (form. I) et le cholestérol (form. II) fixent aisément une molécule de brome pour donner des dérivés 5.6-dibromés que l'on a coutume de désigner respectivement sous les noms de dibromure de cholestène et de dibromure de cholestérol.



Cette nomenclature n'est pas correcte, mais elle offre l'avantage de mettre en évidence la filiation de ces composés, en évitant de se prononcer quant à leur structure. En effet, lorsqu'on fixe 2 atomes de brome sur la molécule de cholestène, par exemple, ont fait apparaître deux carbones asymétriques, ce qui conduit à la possibilité de 4 stéréoisomères. Nous les représenterons par les schémas suivants, limités aux deux premiers cycles A et B, dans lesquels les traits fins représentent les liaisons situées dans le plan de la figure, les traits forts celles qui se trouvent en avant, et les pointillés celles qui se trouvent en arrière :



Dans les schémas III et IV les 2 cycles A et B sont liés comme dans le trans-décaline, tandis que dans les schémas V et VI ils sont liés comme dans la cis-décaline. D'où l'on doit conclure, si l'on admet les formules du cholestanol et du eoprostanol données par Ruzicka (1) et Butenandt (2) que les deux premiers isomères possibles posséderont le squelette carboné du cholestane et que les deux derniers posséderont celui du coprostane.

Mauthner (3) a décrit deux dibromures de cholestène qu'il désigne par les lettres α et β . Pour le premier $[\alpha]_D = +48^\circ$. Le second présente le phénomène de mutarotation ; en solution chloroformique à

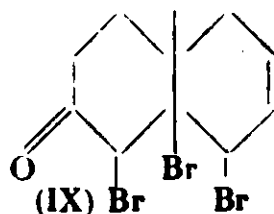
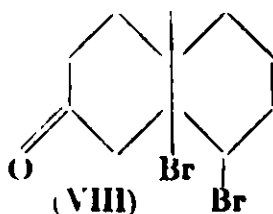
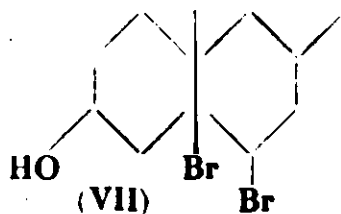
(1) Ruzicka, Brüngger, Eichenberger et Meyer, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1406.

(2) Butenandt et Wolff, *B.*, 1935, 63, 2091.

(3) Mauthner et Suida, *Monatsh.*, 1894, 15, 90 et Mauthner, *Monatsh.*, 1906, 27, 421.

3 0/0. $[\alpha]_D$ passe en quelques jours de la valeur $-39^{\circ},6$ à $+39^{\circ},4$. Le phénomène est accompagné d'une destruction partielle de la substance qui se traduit par une coloration de la solution reudant les observations impossibles au bout d'un certain temps. Si à ce moment, on évapore le solvant, on isole des cristaux de la forme α . Mauthner admet, sans plus de précision, que ces deux formes sont des isomères cis-trans. On verra plus loin qu'il est possible de préparer un troisième isomère en faisant agir la lumière ultra-violette sur la forme β ; nous le désignerons par la lettre γ .

Par contre, on ne connaît qu'un seul dibromure de cholestérol et qu'un seul dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone (*); mais il semble que l'on soit un peu plus avancé dans la connaissance de leur constitution stérique. En effet, les recherches effectuées par Butenandt (4) et ses collaborateurs ont montré que, d'une façon tout à fait générale, les stérols possédant une fonction cétone en 3 se broment par substitution en position 2 ou 4, selon que les cycles A et B sont liés comme dans la trans-décaline ou comme dans la cis-décaline. (Exemple : la cholestanone donne une 2-bromo-cholestanone et la coprostaoune donne une 4-bromo-coprostanoune). Or, l'oxydation chromique du dibromure de cholestérol conduit au dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone, qui sous l'action du brome donne un dérivé 1.5.6-tribromé.



Butenandt en se basant sur ces résultats admet que le dibromure de cholestérol et le dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone sont respectivement un 5.6-dibromocoprostanol et une 5.6-dibromocoprostanone. Mais, ce raisonnement n'apparaît pas comme tout à fait convaincant, car il suppose gratuitement que la cétone dibromée se comporte vis-à-vis du brome de la même manière que la cétone simple.

Il résulte des considérations qui précèdent que l'on peut apporter une contribution à la structure de ces composés en remplaçant les deux atomes d'halogène par deux atomes d'hydrogène au moyen d'une technique assez douce pour ne pas provoquer de stéréomutation. C'est en partant de cette idée que nous avons soumis à l'hydrogénation catalytique, à la température et à la pression ordinaires un certain nombre de dérivés 5.6-dihalogénés du groupe des stérols. De plus, nous avons pensé que l'atome d'halogène situé sur le carbone 5 entièrement substitué, serait plus

(*) On sait que le cholesténone ordinaire possède la double liaison en 4-5 par suite d'une migration de la double liaison du cholestérol au cours de son oxydation.

(4) BUTENANDT et SCHRAMM. *B.*, 1936, 69, 2289.

mobile que celui qui se trouve sur le carbone 6 et qu'il serait possible de préparer par une hydrogénation sélective des dérivés monohalogénés en 6 (dont l'obtention est malaisée, puisque l'addition d'hydracide sur les composés éthyléniques correspondants se fait de telle façon que 1 halogène se place en 5). Mais il fallait aussi envisager le cas où les deux halogènes s'en iraient simultanément avec une molécule d'hydrogène en donnant naissance à un composé éthylénique, comme cela a été observé par Vavon et Mathieu (5) dans le cas d'un certain nombre de dérivés dibromés.

Avant de préciser le mode opératoire utilisé et les résultats obtenus, nous décrirons les différentes matières premières : car, bien que la plupart d'entre elles fussent connues, nous avons fait un certain nombre de remarques au cours de leur préparation.

PRÉPARATION DES DI-HALOGÉNURES.

1. Dibromures de cholestène.

Forme β (feuillets brillants, F. 106°). — Ce composé s'obtient facilement en faisant agir la quantité théorique de brome en solution chloroformique sur une solution de cholestène dans le même solvant. Après évaporation du chloroforme on fait recristalliser le résidu dans un mélange d'éther et d'alcool.

Forme α (rhomboèdre, F. 148°). — Cette forme se trouve en petite quantité dans les eaux-mères éthéro-alcooliques de cristallisation de la forme β . Après deux cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle fond à 148° (Mauthner indique 142°).

Nous avons reconnu que la forme α peut s'obtenir facilement à partir de l'isomère β par un certain nombre de réactions ayant précisément pour but d'éliminer les atomes d'halogènes. C'est ainsi par exemple que :

1° Si l'on fait agir une solution titrée de nitrate d'argent sur une solution alcoolique chaude de la forme β (presque insoluble dans l'alcool froid), on ne dose que 58 0/0 du brome total ; la solution alcoolique filtrée et concentrée laisse déposer l'isomère α .

2° Si l'on traite la forme β par de l'acétate de zinc en solution alcoolique, 54 0/0 du brome total passent à l'état de Br_2Zn après 2 heures d'ébullition, puis ce chiffre ne change plus. La solution évaporée lentement laisse déposer des rhomboèdres fondant à 146-148°. Les mêmes résultats sont obtenus avec l'acétate de potassium, 50 0/0 du brome total passant à l'état de BrK .

3° Si l'on soumet la forme β à l'action de la soude alcoolique titrée, on ne dose que 60 0/0 du brome total et de la solution on retire encore l'isomère α .

4° Enfin une simple ébullition prolongée de la solution alcoolique de la forme β , transforme environ 45 0/0 de celle-ci en son isomère fondant à 146°.

(5) VAVON et MATHIEU, C. R., 1938, 206, 1387 et MATHIEU, Diplôme d'étude, Paris 1938.

Dans ces réactions, il n'a pas été possible d'isoler de produits déshalogénés; les concentrations des eaux-mères poussées à l'extrême conduisant finalement à des liquides visqueux indistillables et incristallisables.

L'isomère α apparaît donc comme une forme très stable, provenant d'une stéréomutation partielle de la forme β sous l'action des agents les plus divers. Toutefois les deux atomes d'halogènes ne résistent pas à l'action réductrice du sodium en excès sur la solution alcoolique *bouillante* et l'on peut de cette manière doser le brome très exactement.

Dosage de brome trouvé Br 0/0 = 30,04 Calculé pour $C_{27}H_{44}Br_2$: Br 0/0 = 30,15

Forme γ (aiguilles feutrées, F. 116-117°). — Ce nouvel isomère a été préparé de la façon suivante :

On soumet à l'action de la lumière ultraviolette pendant 240 heures, 20 g. de la forme β dissous dans 200 cm³ d'éther de pétrole. La solution prend progressivement une teinte jaune, indice d'une destruction partielle de la substance. On laisse ensuite évaporer le solvant et le résidu, qui présente l'aspect d'un miel cristallisé assez foncé, est repris par de l'acétone. La partie huileuse se dissout en laissant un solide cristallisé qu'on essore et que l'on fait recristalliser dans de l'acétone bouillante. On obtient ainsi 10 g. de dibromure fondant à 116-117°. Rendement : 50 0/0.

Dosage de Br trouvé Br 0/0 = 30,03 Calculé pour $C_{27}H_{44}Br_2$: Br 0/0 = 30,15

L'évaporation des eaux-mères acétoniques laisse un résidu solide qui après plusieurs recristallisations dans un mélange d'éther et d'alcool, donne une petite quantité de forme α .

Il fallait s'assurer qu'il n'y avait pas eu, sous l'action de la lumière ultraviolette, transposition des atomes de brome, car le pseudo-cholestène ou Δ_{4-5} -cholestène donne également un dibromure fondant à 116-117°. Mais les deux produits sont bien différents car le mélange fond vers 90° et les pouvoirs rotatoires ne sont pas les mêmes.

Eu ce qui concerne l'action de la lumière polarisée, il y a lieu de remarquer que la forme γ possède un pouvoir rotatoire *instantané*, très voisin de celui de la forme β , et qu'elle présente, comme elle, le phénomène de mutarotation : en solution chloroformique à 3 0/0 et pour la raie jaune du mercure, $[\alpha]$ passe en dix jours de la valeur $-40^{\circ},1$ à $+38^{\circ},6$. Ce phénomène présente une particularité curieuse dont on ne connaît, croyons-nous, qu'un seul exemple dans la littérature et qui est celui du dibromure de pseudo-cholestène (6) : la déviation diminue d'abord faiblement au début pour augmenter ensuite progressivement. Au cours de cette transformation la solution se colore progressivement par suite d'une décomposition partielle de la substance qui finit par rendre les observations impossibles. Si à ce moment on laisse le solvant s'évaporer et qu'on reprenne par de l'acétone bouillante le résidu sec, on obtient (comme

(6) MAUTNER, *Monatsh*, 1907, 28, 1113.

dans le cas de la forme β) des rhomboèdres fondant à 148° après recristallisation dans un mélange éther + alcool.

Il ne semble pas s'agir ici d'un phénomène de polymorphisme, car, le point de fusion ainsi que la forme cristalline de l'isomère β ne changent pas quand on le fait recristalliser dans l'acétone (solvant dans lequel a cristallisé la forme γ) ou dans l'éther de pétrole (solvant dans lequel a été effectuée la stéréomutation).

Le dibromure fondant à 116-117° apparaît donc comme une forme intermédiaire relativement stable de la transformation sous l'action de la lumière ultraviolette de l'isomère β en isomère α .

II. *Dichlorure de cholestène.*

Ce corps, déjà décrit par Mauthner, s'obtient facilement en faisant agir un très léger excès de chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone sur le cholestène en solution dans l'éther anhydre. On garde 1 heure environ, puis on chasse les $2/3$ du solvant au B.-M. Le dichlorure précipite par addition d'acide acétique; on le fait recristalliser dans un mélange d'éther et d'alcool. Il se présente sous l'aspect de feuillets brillant fondant à 121-122° (Mauthner indique 119°). C'est un corps très stable résistant à l'action de la soude alcoolique et de l'acétate de potassium. On ne lui connaît pas d'isomères.

III. *Dibromure de cholestérol.*

Ce composé a déjà été décrit un très grand nombre de fois dans la littérature relative au cholestérol; mais les points de fusion qu'on lui a attribués sont les plus divers. Cependant, il ne semble pas qu'il y ait lieu de considérer ici des formes isomères, mais bien plutôt des différences provenant de la pureté du cholestérol initial, pour lequel on trouve également des différences assez importantes suivant son origine. En effet, lorsqu'on opère avec le cholestérol pur, que livre actuellement le commerce (F. 149°,5), on obtient, quel que soit le mode opératoire, un même produit fondant à 113-115° par projection sur le bloc Maquenne, mais se décomposant par ebullage progressif vers 105-106°. C'est le point de fusion que l'on trouve dans les plus récents travaux. On peut l'obtenir par la méthode de Cloez (7) qui consiste à faire agir le brome sur le cholestérol dans le sulfure de carbone. Mais il est plus commode d'opérer par la méthode de Windaus (8).

On dissout 50 g. de cholestérol dans 500 cm³ d'éther puis on ajoute 25 g. de brome dissous dans 250 cm³ d'acide acétique. Après quelques minutes, il y a prise en masse; on essore et on lave les cristaux avec de l'acide acétique, puis avec de l'eau. Le rendement est presque quantitatif, si on précipite par addition d'eau ce qui reste dans les eaux-mères. Le dibromure après séchage à l'air est recristallisé dans l'acétone.

(7) CLOEZ, C. R., 1897, 124, 864.

(8) WINDAUS, B., 1906, 39, 518.

pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure $C = 1,20/0$ dans CHCl_3
 $[\alpha]_{578} = -50^\circ$ $[\alpha]_{588} = -54^\circ,1$ $[\alpha]_{589} = -104^\circ,1$
 Mauthner donne : $[\alpha]_D = -41^\circ,8$ ($C = 3,0/0$ dans le chloroforme) ; $F = 111-112^\circ$
 Anderson donne $[\alpha]_D = -43^\circ,5$ ($C = 3,0/0$ dans le chloroforme) ; $F = 118^\circ$

IV. Dichlorure de cholestérol.

Ce dérivé a été obtenu par Mauthner et Suida (9), en saturant une solution chloroformique de cholestérol par un courant de chlore, sans plus de précisions opératoires. Les rendements que nous avons obtenus par cette voie ont toujours été mauvais et le produit isolé fondait mal ($125-136^\circ$) et possédait une molécule d'eau de cristallisation (?).

Nous avons trouvé plus avantageux d'opérer de la façon suivante :

On dissout 20 g. de cholestérol dans 250 cm³ de CCl_4 , puis on ajoute, par petites portions et en refroidissant dans l'eau glacée un excès de 5 0/0 de chlore en solution à 12 0/0 dans CCl_4 . On conserve le mélange pendant 1 heure à la température ordinaire et l'on chasse CCl_4 au B.-M. à 40° dans le vide. Le résidu se présente sous l'aspect d'une huile d'une extrême viscosité, qu'on redissout dans la quantité nécessaire d'éther. On quadruple alors le volume avec de l'alcool chaud. Par refroidissement le dichlorure précipite en petites aiguilles blanches que l'on fait recristalliser dans de l'alcool bouillant. Le produit obtenu est séché en le chauffant lentement à l'étuve jusqu'à 105° . Il fond alors instantanément à $136-137^\circ$.

Dosage de chlore $\text{Cl } 0/0 = 15,70$ Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{OCl}_2$: $\text{Cl } 0/0 = 15,52$
 Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure $C = 2,0/0$ dans CHCl_3
 $[\alpha]_{578} = -35^\circ,3$ $[\alpha]_{588} = -40^\circ$ $[\alpha]_{589} = -69^\circ,6$
 Mauthner donne $[\alpha]_D = -29^\circ,1$ ($C = 3,0/0$ dans l'éther).

Les rendements ne dépassent pas 40 0/0 ; les eaux-mères abandonnent un produit très visqueux qui ne cristallise pas.

V. Dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone.

Les procédés décrits dans la littérature pour préparer ce composé se ramènent tous à l'oxydation du dibromure de cholestérol par l'acide chromique ou le permanganate, soit en phase homogène, soit en phase hétérogène (benzène + eau). Quel que soit le procédé utilisé, nous avons toujours obtenu un produit fondant à 80° . Cette valeur est celle qui est donnée par Butenandt (10) ; mais il convient de signaler que la valeur de 69° a été donnée par Inhoffen (11).

La manière la plus simple d'opérer est la suivante : on met en suspension 10 g. de dibromure de cholestérol dans 250 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute 2,5 g. d'acide chromique dissous dans 5 cm³ d'eau. On porte au B.-M. à 55° pendant 1 heure en agitant

(9) MAUTHNER et SUIDA, *Monatsh.*, 1894, 15, 103.

(10) BUTENDANT et SCHMIDT-THOMÉ, *B.*, 1936, 69, 882.

(11) INHOFFEN, *B.*, 1936, 69, 1131.

fréquemment. A ce moment la solution est presque complètement limpide; on détruit l'excès d'acide chromique par addition d'un peu d'alcool, puis l'on dilue avec de l'eau. Après refroidissement complet le précipité formé est essoré, lavé avec un mélange à 50 0/0 d'acide acétique et d'eau, puis avec de l'eau pure. On laisse sécher le produit à l'air et on le fait recristalliser dans l'acétone.

Ce dibromure est peu stable; il ne peut être cristallisé dans l'acide acétique ou dans l'alcool sans perdre de l'acide bromhydrique, de plus il ne peut être conservé au delà de quelques jours.

Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure $C = 10/0$ dans CHCl_3 .
 $[\alpha]_{578} = -35^\circ,8$ $[\alpha]_{589} = -60^\circ$ $[\alpha]_{630} = -122^\circ,5$

VI. Dichlorure de $\Delta_{5.6}$ -cholesténone.

Ce composé qui n'avait pas encore été décrit dans la littérature a été préparé comme le dibromure correspondant, par oxydation chromique du dichlorure de cholestérol.

On met en suspension 23 g. de dichlorure de cholestérol dans 600 cm^3 d'acide acétique et l'on porte au B.M. à 55° . On ajoute alors par petites portions 6,5 g. d'acide chromique dissous dans 15 cm^3 d'eau. Au bout d'une heure, la solution est presque complètement limpide. On traite alors comme dans le cas précédent. Mais, il faut attendre plusieurs heures avant d'essorer, faute de quoi le précipité est gélatineux. Après séchage à l'air, on dissout le produit dans le minimum d'alcool éthylique bouillant et l'on triple le volume avec de l'alcool méthylique. On obtient ainsi 18 g. de dichlorure fondant à $110-111^\circ$ par projection sur le bloc Maquenne, mais se ramollissant à partir de 108° par chauffage progressif.

Dosage de chlore trouvé $\text{Cl } 0/0 = 15,40$ Calculé pour $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{OCl}_2$: $\text{Cl } 0/0 = 15,60$
 Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure $C = 10/0$ dans CHCl_3 ,
 $[\alpha]_{578} = -30^\circ$ $[\alpha]_{589} = -35^\circ$ $[\alpha]_{630} = -60^\circ$

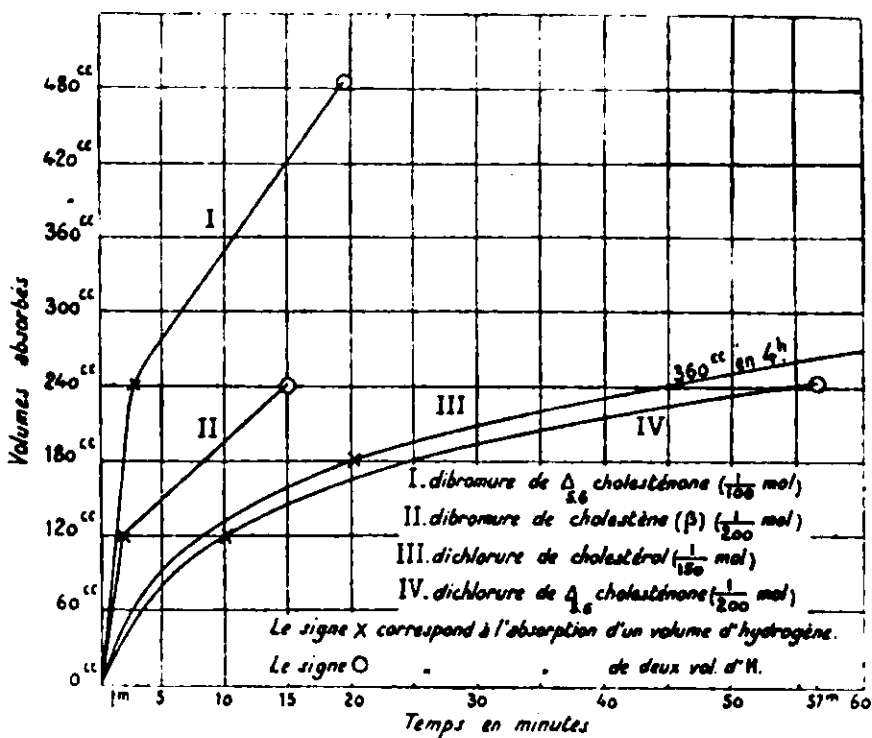
TECHNIQUE OPÉRATOIRE.

Les hydrogénations ont été effectuées en phase liquide et hétérogène, en utilisant le noir de platine comme catalyseur selon la technique suivante :

On dissout 1/100^e ou un 1/200^e de molécule de dérivé dihalogéné dans une quantité d'éther *pur pour catalyse* assez grande pour ne pas être au voisinage immédiat de la saturation, ni du produit initial, ni du produit formé (50 à 200 cm^3 suivant les termes étudiés). Cette solution est versée sur l'échantillon de platine contenu dans une fiole, dans laquelle on a préalablement mis une vingtaine de centimètres cube d'eau. La fiole, placée sur une machine à secousses, est alors mise en relation par un caoutchouc à vide avec un appareil de Deville, chargé d'hydrogène. On peut arrêter l'opération après absorption d'un, de deux, ou le cas échéant de 3 volumes d'hydrogène et déterminer dans chacun des cas, d'une part le produit formé dans l'éther et d'autre part la quantité d'hydracide passé en solution aqueuse.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

Nous avons représenté sur la figure ci-jointe les courbes d'hydrogénation de ces composés ; elles montrent la différence de comportement des dérivés bromés et des dérivés chlorés. Les premiers ont une courbe présentant une cassure nette pour l'absorption d'un volume d'hydrogène ; mais nous allons voir que cela ne correspond pas à l'hydrogénation sélective que nous espérons. Les seconds ont une courbe parfaitement régulière ; cependant nous verrons que l'hydrogénation sélective des atomes d'halogènes est possible. De plus, il faut ici faire remarquer que l'hydrogénation des dérivés chlorés fatigue très rapidement le catalyseur ; il faut, pour mener à bien l'opération, utiliser une assez grande quantité de catalyseur ou bien une petite quantité de substance.



Considérons successivement chacun de ces cas particuliers.

I. Hydrogénation des dihalogénures de cholestène.

1° *Dibromure, forme α .* — Cette forme ne s'hydrogène pas.

Forme β . — Cette forme s'hydrogène rapidement ; mais lorsqu'on arrête l'opération après l'absorption du premier volume d'hydrogène, on constate que tout le brome de la molécule est passé à l'état d'acide bromhydrique dans la couche aqueuse et que la solution étherée abandonne par évaporation du cholestène pur. Il est donc impossible par cette méthode de déterminer la structure du dibromure initial.

C. forme γ . — L'hydrogénation de la forme γ donne les mêmes résultats que la forme β .

2° *Dichlorure.* — Le dichlorure du cholestène ne s'hydrogène pas,

II. Hydrogénation du dibromure de cholestérol.

L'hydrogénation est facile, mais ici encore l'absorption d'un volume d'hydrogène correspond à l'élimination des deux atomes de brome en donnant naissance à du cholestérol ordinaire caractérisé par son point de fusion (F. 149°, épreuve du mélange) et son pouvoir rotatoire.

Il faut ici rappeler que Wislicenns et Moldenhauer (12) ont également obtenu le cholestérol en réduisant le dibromure par l'amalgame de sodium.

III. Hydrogénation du dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone.

Dans ce cas encore, on trouve qu'après l'absorption d'un seul volume d'hydrogène tout le brome est transformé en acide bromhydrique. La solution étherée abandonne par évaporation un produit qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 79-80°.

Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure, C = 2 0/0 dans CHCl_3
 $[\alpha]_{278} = + 86^{\circ},2$ $[\alpha]_{254} = + 98^{\circ},7$ $[\alpha]_{436} = + 147^{\circ},5$

Ce produit est de la cholesténone ordinaire pour laquelle on sait que

F = 80°, $[\alpha]_D = + 82,38$ (C = 2 0/0 dans CHCl_3)

Il y a donc eu au cours de l'élimination des atomes de brome, une migration de la double liaison de la position 5-6 à la position 4-5, exactement comme dans l'action bien connue du zinc et de l'acide acétique sur le dibromure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone. Mais, sachant que Butenandt (11) a pu préparer la $\Delta_{5,6}$ -cholesténone à partir du dibromure correspondant en traitant celui-ci par le zinc et l'alcool méthylique de façon à rester en milieu neutre, nous avons refait une seconde opération en présence d'une solution aqueuse de CO_3N_2 pour saturer BrH libéré. Les résultats sont exactement les mêmes : la double liaison migre en 4-5. Cette migration semble donc dépendre du pH du milieu.

IV. Hydrogénation du dichlorure de cholestérol.

1° *Absorption d'un volume d'hydrogène.* — L'opération a porté sur 2,3 g. dissous dans 100 cm^3 d'éther en présence de 20 cm^3 d'eau.

On ne trouve dans la partie aqueuse que la quantité d'acide chlorhydrique correspondant au départ d'un seul atome de chlore.

La solution étherée donne par évaporation 1,9 g. de solide fondant mal vers 106-108°. Après séchage à l'étuve à 100° il fond à 120° puis redevient liquide et fond ensuite à 126-128°.

Dosage de chlore trouvé Cl 0/0 = 8,05 calc. pour $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{OCl}$: 8,40
 et pour $\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{OCl} + \text{H}_2\text{O}$: 8,07

(12) WISLICENUS et MOLDENHAUER, *Lieb. Ann.*, 1867, 146, 176.

Cette analyse montre que le corps contient une molécule d'eau de cristallisation. En le laissant à l'étuve à 110° le point de fusion instantané s'élève à 136-137°. On obtient le même résultat en le dissolvant dans le toluène, puis en chassant celui-ci par distillation dans le vide.

Pouvoir rotatoire de F. 137° pour les 3 raies du mercure, C = 1 0/0 dans CHCl₃,
 $[\alpha]_{578} = -16^{\circ},6$ $[\alpha]_{546} = -21^{\circ}$ $[\alpha]_{436} = -33^{\circ},3$

On a donc réalisé un départ sélectif de chlore. Si notre hypothèse est exacte, c'est l'atome de chlore en 5 qui est parti et l'expérience qui suit fait du corps obtenu un 6-chlorocholestanol. Un tel composé semble avoir déjà été décrit. R. de Fazi (13) en traitant le cholestérol par de l'ortho-crésol en présence d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (?) a obtenu à l'état de traces un dérivé monochloré fondant à 136-137° auquel il attribue la constitution d'un 6-chlorocholestanol.

2° *Absorption de 2 vol. d'H.* — L'opération a porté sur 3,47 g. Tout le chlore se trouve à l'état d'acide chlorhydrique et la solution étherée fournit par évaporation 3 g. d'un produit qui, après recristallisation dans l'alcool, fond à 140-141°.

Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure, C = 5 0/0 dans CHCl₃,
 $[\alpha]_{578} = +22^{\circ},6$ $[\alpha]_{546} = +25^{\circ},6$ $[\alpha]_{436} = +38^{\circ},6$

Ces constantes sont celles du β -cholestanol (14). On peut donc dire que le dichlorure de cholestérol étudié est un 5.6-dichlorocholestanol.

Remarque. — En traitant le dichlorure de cholestérol par le sodium en excès et l'alcool à l'ébullition, nous avons aussi obtenu du cholestérol. On peut par cette méthode doser très exactement le chlore.

V. Hydrogénation du dichlorure de $\Delta_{5.6}$ -cholesténone.

1° *Absorption d'un volume d'H.* — L'hydrogénation a porté sur 2,3 g. dissous dans 100 cm³ d'éther en présence de 20 cm³ d'eau.

Dans l'eau, on ne retrouve que 1/10 du chlore total. Autrement dit l'hydrogénation a porté surtout sur la fonction cétonique. La solution étherée abandonne par évaporation de beaux cristaux commençant à fondre à 87° et possédant un point de fusion instantané à 108°. Après recristallisation dans l'alcool on obtient 1,5 g. de cristaux fondant instantanément à 109° et se ramollissant à partir de 106°.

Dosage de chlore trouvé Cl 0/0 = 14,00 calculé pour C₂₇H₄₆OCl₂ : Cl 0/0 = 15,53

Cette analyse montre qu'il s'agit d'un dichlorure de cholestérol impur.

2° *Absorption de 2 vol. d'H.* — L'opération a porté sur 4,6 g.

(13) R. de FAZI et Laura de FAZI-GUERCI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1932, 62, 108.

(14) M^{lle} JAKUBOWICZ, Thèse de Doctorat, Nancy, 1932, p. 80.

Dans l'eau on trouve une quantité de BrH un peu supérieure à celle qui correspond au départ d'un seul atome de broue.

L'évaporation de l'éther donne des cristaux fondant mal vers 91-93°. On les fait recristalliser dans l'alcool ordinaire contenant un peu d'alcool méthylique et l'on obtient 2 g. d'un solide cristallin fondant instantanément à 94° et se ramollissant vers 92-93°.

Les eaux-mères alcooliques de cristallisation du produit précédent laissent par évaporation une masse pâteuse soluble dans la ligroïne bouillante. Par refroidissement on obtient 1,5 g. d'un produit solide qui après recristallisation dans l'alcool fond à 141°, et qu'on identifie sans peine avec le β -cholestanol.

Le corps fondant à 94° contient du chlore.

Dosage de chlore trouvé Cl 0/0 = 8,20 calculé pour $C_{27}H_{43}OCl$: Cl 0/0 = 8,40
 Pouvoir rotatoire pour les 3 raies du mercure, $C = 1$ 0/0 dans $CHCl_3$,
 $[\alpha]_{578} = -16^{\circ},6$ $[\alpha]_{546} = -25^{\circ}$ $[\alpha]_{436} = -42^{\circ}$

Ces résultats montrent que dans ce cas, l'hydrogénation sélective n'est pas très nette, les différents stades chevauchant légèrement les uns sur les autres. Mais on peut cependant isoler sans difficulté un alcool monohalogéné.

3° *Absorption de 3 vol. d'H.* — Le troisième stade de cette opération est très lent ; pour hydrogéner 2,3 g. dans 100 cm³ d'éther et 20 cm³ d'eau, il a fallu 3 h. 30. L'évaporation de la solution étherée laisse une masse visqueuse qui ne cristallise ni dans l'alcool, ni dans le mélange éther + alcool. On la dissout dans de la ligroïne à l'ébullition ; par refroidissement on obtient une partie solide et une partie huileuse.

Le solide est redissous dans de l'alcool bouillant, d'où il reprécipite par refroidissement en donnant des cristaux de β -cholestanol, facilement caractérisé.

De la partie huileuse, on n'a pas pu retirer de produits définis. De sorte qu'il n'est pas possible d'affirmer qu'il ne se fait pas du tout de coprostanol. Toutefois la formation certaine du β -cholestanol, en quantité importante, conduit à penser que le dichlorure initial est une 5.6-dichlorocholestanone et que le dérivé monohalogéné ci-dessus décrit est un 6-chlorocholestanol, différant de celui qu'on obtient à partir du dichlorure de cholestérol.

CONCLUSIONS.

Nous remarquerons d'abord que ces résultats vérifient le fait déjà connu, que dans les molécules organiques le brome est plus mobile que le chlore. L'hydrogénation catalytique des dérivés chlorés est toujours beaucoup plus lente que celle des dérivés bromés correspondants et fatigue rapidement le catalyseur. Cette inertie relative de l'atome de chlore est particulièrement sensible dans le cas du dichlorure de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone dont la fonction cétone s'hydrogène la première.

D'une façon générale les huit termes étudiés peuvent être divisés en trois groupes :

1° 2 termes (le dichlorure et la forme α du dibromure de cholestène), qui ne s'hydrogènent pas catalytiquement.

2° 4 termes (les formes β et γ du dibromure de cholestène, les dibromures de cholestérol et de $\Delta_{5,6}$ -cholesténoue) qui s'hydrogènent en perdant simultanément leurs 2 atomes de brome pour donner d'abord un composé éthylénique. La méthode utilisée ne peut donc convenir à la détermination de leurs structures spatiales.

3° 2 termes (les dichlorures de cholestérol et de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone) dont les deux atomes d'halogène peuvent être remplacés successivement par un atome d'hydrogène en donnant finalement naissance à du β -cholestanol.

A ces deux derniers termes nous attribuons les structures respectives du 5.6-dichloro-cholestanol et de la 5.6-dibromo-cholesténone, c'est-à-dire une structure différente de celle des dérivés bromés correspondants auxquels Butenandt attribue le squelette carboné du coprostane. Mais il n'est pas possible, pour l'instant, de préciser davantage les positions relatives dans l'espace des 2 atomes de chlore. Le fait que les termes étudiés peuvent être divisés en 3 groupes, semble se rattacher à la fois au problème de la cis- ou de la trans-élimination dans les cycles et à celui de l'empêchement stérique, que nous nous proposons d'aborder dans la suite de nos recherches.

De plus, l'hydrogénation ménagée des dichlorures de cholestérol et de $\Delta_{5,6}$ -cholesténone a permis d'isoler deux alcools monochlorés isomères, possédant le squelette du cholestane, dont il y a tout lieu de penser que l'atome d'halogène est fixé sur le carbone 6 dans des positions spatiales différentes. L'étude de ces deux isomères est actuellement poursuivie.

N° 180. — Sur les réactions du type $A_{sol} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol}$ et la cinétique de la neutralisation de l'acide benzoïque solide par l'ammoniac gazeux; par M^{me} Dora MARKOWSKA et Gabriel VALENSI.

(17.5.1939.)

Extension des formules donnant la marche des réactions $A_{sol} + B_{gaz} \rightarrow C_{sol}$ et établies pour l'attaque des métaux à haute température, à la fixation d' NH_3 ou ClH sur les acides ou bases faibles solides. L'acide benzoïque coulé en plaques minces présente une porosité variable, qui explique la difficile reproductibilité des expériences. L'ar contre, l'acide benzoïque en aiguilles se comporte comme constant, en tenant compte de la loi de répartition des diamètres. La vitesse de neutralisation passe par un maximum entre 30 et 40° C; elle est sensiblement proportionnelle à la puissance 0,6 de la pression. L'acide benzoïque pulvérisé et trié par tamisages donne des résultats en désaccord avec les mesures de Haultsch et Wiegner, dont les conditions expérimentales sont reconnues défectueuses.

INTRODUCTION.

I. L'étude cinétique des réactions au cours desquelles un agent se combine avec un corps solide, en donnant comme produit exclusif une phase solide nouvelle, a presque uniquement consisté jusqu'ici dans la mesure du degré d'attaque d'un métal par un métalloïde — principalement l'oxygène — à *température relativement élevée*. Les résultats se systématisent en un cadre logique qu'il serait intéressant d'essayer d'étendre à des réactions de même type, mais pouvant s'effectuer entre molécules plus complexes et au voisinage de la température ordinaire. Ainsi, la vitesse de formation des ammoniacates de sels minéraux fournit un groupe d'exemples dont il sera question dans une publication ultérieure. Les vitesses de neutralisation d'acides ou bases faibles organiques solides par l'ammoniac ou le gaz chlorhydrique constituent un autre chapitre, dont le cas particulier de l'*acide benzoïque* fait l'objet précis du présent mémoire.

II. Ce chapitre n'est d'ailleurs pas absolument nouveau : Dès 1904, A. Hantzsch (1) a mesuré de telles vitesses, dans l'espoir de distinguer par un comportement nettement différencié pseudo-acides ou pseudo-bases d'acides ou bases vrais. Les conditions ont été perfectionnées en 1908 par A. Hantzsch et G. Wiegner (2), mais les résultats, assez décevants, de l'une ou l'autre étude ont accusé une mauvaise reproductibilité, ainsi que l'impossibilité d'établir la différenciation cherchée. La marche des phénomènes a été interprétée en admettant que le constituant solide, en *poudre suffisamment fine* se comportait comme l'aurait fait un gaz : Ainsi, chaque système était censé obéir à l'équation des réactions du second ordre en milieu homogène, quand on opérait avec des mélanges (air + N_2) ou (air + Cl_2) sous pression totale constante; en présence d'un gaz pur, à concentration dès lors invariable, l'ordre était censé s'abaisser d'une unité. En fait, à moins d'éliminer plusieurs mesures relatives au début et à la fin de chaque essai, il est bien difficile d'admettre l'existence de « constantes » de vitesse conformes aux formules utilisées. Cette manière de voir est au surplus incompatible avec les divers mécanismes des réactions $\text{A}_{\text{sol}} + \text{B}_{\text{gaz}} \rightarrow \text{C}_{\text{sol}}$, actuellement reconnus comme possibles, et que nous allons très brièvement résumer.

PARTIE THÉORIQUE.

i. Soit à un instant donné t un corps solide A recouvert d'une couche C du produit de réaction, elle-même en contact de l'agent B, par sa face externe (*fig. 1*). La combinaison de B à A peut être considérée comme résultant de trois phénomènes élémentaires :
a) L'addition de B à C, qui nourrit la phase C en constituant B.
b) L'addition de A à C, qui nourrit la phase C en constituant A.
c) La diffusion qui s'établit dans le sein de C pour y maintenir une composition stoechiométriquement délinée. La vitesse de la transformation totale s'identifie à celle de la plus lente des transforma-

tions partielles, ce qui dépend du cas envisagé. Quand B présente une *porosité* appréciable, la réaction (b) est évidemment la plus lente, et ceci se produit lorsque le volume de B formé est inférieur à celui de A disparu. Si ϖ , D sont les densités respectives, $\mathcal{M}$, M des masses équivalentes de A et C, la condition admise implique un rapport $\Delta = \frac{M\varpi}{D\mathcal{M}}$, ou *coefficient d'expansion*, inférieur à l'unité.

Cette condition, suffisante, n'est d'ailleurs pas nécessaire, et l'on connaît quelques exemples pour lesquels l'une des étapes (a) ou (b) doit être considérée comme la plus lente, bien que le produit formé soit compact. En général, cependant si le coefficient d'expansion est effectivement supérieur à l'unité, c'est la diffusion (c) qui ralentit l'ensemble de la transformation, en lui imposant son allure propre.

A. Ainsi, le premier régime s'établit dans le système Ca-O₂ (3) : La vitesse de réaction est alors, tout simplement, proportionnelle à la surface de A. Si celle-ci demeure constante, la quantité transformée est proportionnelle au temps.

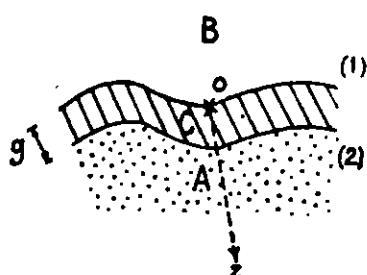


Fig. 1

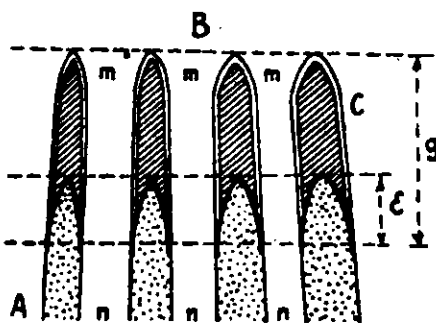


Fig. 1 bis

B. Le second régime s'établit dans le système Ni-O₂ (4). Nous discuterons plus loin sur l'idée qu'il convient de se faire quant à la nature exacte de la diffusion envisagée, et en particulier sur la question de savoir s'il s'agit d'un transfert exclusif de B de la surface externe 1 à la surface interne 2 de C, ou d'un double transfert intégrant le cheminement inverse de A, depuis 2 jusqu'à 1, et devant lequel le premier serait dans certains cas négligeable : *Les formes d'équations représentatives sont indépendantes de ce mécanisme intime.* En général, la phase C est supposée en équilibre, d'une part avec l'agent B sur sa surface externe, d'autre part avec le corps A sur sa face interne. Chacun des constituants i de cette phase (A et B éventuellement sous des formes diverses) a une concentration x_i en principe variable d'un point à un autre et tout élément d'aire ds , pris à l'intérieur de C est traversé durant le temps dt par la quantité de matière :

$$d_2 Q_i = - \mu_i \frac{\partial x_i}{\partial z} ds dt,$$

μ_i étant le coefficient de diffusion de i dans les conditions

observées (en particulier pour la concentration x_i), $\frac{\partial x_i}{\partial z}$ représentant le gradient de cette concentration suivant la normal Oz à ds . Moyennant certaines symétries prêtées à l'échantillon, et susceptibles comme dans les cas typiques envisagés ci-dessous, d'imposer le *parallélisme* des surfaces équipotentiellles, c'est-à-dire d'égales concentrations, à toute surface équipotentielle finie s correspondra un même gradient et on aura :

$$\frac{dQ_i}{dt} = - \mu_i \frac{\partial x_i}{\partial z} s \quad [1]$$

Le fait que C est un composé *défini*, dont l'analyse ne saurait s'écarter d'une manière très sensible de la valeur stoechiométrique, entraîne pratiquement d'une part l'invariabilité de μ_i , et d'autre part un débit à *chaque instant* identique pour toutes les surfaces équipotentiellles. Ce commun débit est précisément égal à la participation du constituant i à la vitesse générale de réaction :

$$\frac{dQ}{dt} = \Sigma \left| \frac{dQ_i}{dt} \right|$$

les Q_i étant évalués en prenant comme unités des masses équivalentes.

1. Si l'échantillon est une *lame à faces parallèles*, les surfaces équipotentiellles s sont toutes égales et invariables et l'épaisseur $g = \frac{MQ}{sD}$ du produit C est uniforme. D'après [1], le gradient $\frac{\partial x_i}{\partial z}$ est donc lui-même uniforme à *chaque instant*, et l'on peut poser :

$$\left| \frac{\partial x_i}{\partial z} \right| = \frac{|h_{i1} - h_{i2}|}{g} = \frac{H_i D s}{MQ} ,$$

h_{i1} et h_{i2} étant les concentrations d'équilibre aux limites périphériques et H_i la valeur absolue de leur différence. En remplaçant dans [1], sommant toutes les vitesses partielles, et intégrant avec la condition d'origine $Q = 0$ pour $t = 0$, on obtient :

$$Q^2 = \frac{2 \Sigma (\mu_i H_i) D}{M} s^2 t \quad [2]$$

La quantité transformée est donc proportionnelle à la surface et à la racine du temps.

2. Si l'échantillon est un *cylindre* de révolution indéfini (fl), les surfaces équipotentiellles sont celles de cylindres coaxiaux de rayon r et d'étendue $s = 2\pi r$ par unité de longueur. Le gradient n'est plus uniforme, mais on peut intégrer [1] pour un instant donné et en déduire la valeur de x_i en fonction de r et $\frac{dQ_i}{dt}$. La constante d'intégration se détermine par la condition $x_i = h_{i2}$ pour $r = r_2$, r_2 étant le rayon résiduel du corps A. Dans l'expression

obtenue, on peut faire ensuite $x_i = h_{i1}$ pour $r = r_1$, r_1 étant le rayon total acquis par l'échantillon. D'où la valeur de $\frac{dQ_i}{dt}$ en fonction de r_1 et r_2 . En sommant les vitesses partielles on obtient :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{2\pi \Sigma(\mu_i H_i)}{\text{Log } r_1 - \text{Log } r_2}$$

Il est commode d'exprimer Q , r_1 et r_2 au moyen du *degré d'évolution*, ou rapport entre la quantité transformée et la quantité primitive, $m = \frac{Q}{\frac{4\pi}{3} r_0^3 \omega}$, r_0 étant le rayon initial. L'intégration, avec $m = 0$ pour $t = 0$, conduit à la marche de la réaction :

$$\left(\frac{1}{\Delta-1} + m\right) \log [1 + (\Delta-1)m] + (1-m) \log (1-m) = 0,4343 \frac{4\pi \Sigma(\mu_i H_i)}{r_0^2 \omega} t \quad [3]$$

Si l'on prend comme variables $\tau = \frac{t}{r_0^2}$ (ou temps réduit) et m , la loi d'évolution sera indépendante du rayon initial (5).

3. Le calcul se conduit d'une manière analogue si l'échantillon est une *sphère* de rayon initial r_0 , et durant l'évolution de laquelle, les surfaces équipotentiellles sont celles de sphères concentriques d'étendue $4\pi r^2$. On arrive à l'équation :

$$\frac{\Delta}{\Delta-1} - (1-m)^{2/3} - \frac{1}{\Delta-1} [1 + (\Delta-1)m]^{2/3} = \frac{2\pi \Sigma(\mu_i H_i)}{\omega r_0^2} t \quad [4]$$

impliquant, comme plus haut, une loi des temps correspondants (6). Ainsi qu'il en a été rendu compte (7), l'équation [4] est d'ailleurs généralisable, à un facteur constant près, à des *corps pulvérisés* convenablement triés d'après la grosseur de leurs grains.

C. Si l'on veut maintenant considérer les transformations (a) ou (b) comme ayant des vitesses de même ordre que celle de la transformation (c), cela reviendra à ne plus supposer un équilibre complet sur les surfaces 1 et 2. Bornons-nous comme Evans (8) au cas où la diffusion efficace est pratiquement celle du constituant B, dont les concentrations aux limites x_{B1} et x_{B2} seront dès lors des variables. A *surface constante*, la vitesse générale de transformation peut s'exprimer de trois manières : c'est d'une part la vitesse de dissolution de B dans C, supposée proportionnelle à $(h_{B1} - x_{B1})$, puisqu'il y a équilibre pour $h_{B1} = x_{B1}$; d'autre part, la vitesse de diffusion de B dans C, donnée par l'équation [1], avec le gradient $\frac{x_{B1} - x_{B2}}{g}$; enfin, la vitesse de réaction sur A du B dissout dans C, supposée proportionnelle à $x_{B2} - h_{B2}$ puisqu'il y a équilibre pour $x_{B2} = h_{B2}$. D'où :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (h_{B1} - x_{B1}) s = \mu_B (x_{B1} - x_{B2}) \frac{s}{g} = k_2 (x_{B2} - h_{B2})$$

On tire les inconnues x_{B1} , x_{B2} , en fonction de $\frac{dQ}{dt}$, et l'on obtient, après intégration, la loi parabolique à deux coefficients :

$$Q^2 + 2\mu_B \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) \frac{Ds}{M} Q = \frac{2\mu_B H_B D s^2}{M} t \quad [5]$$

par rapport à laquelle les cas A et B₁ apparaissent comme des cas limites, en faisant, soit $\mu_B = \infty$ soit $k_1 = k_2 = \infty$. Si le métal est fraîchement décapé, le système CO-O₂ (9) obéit, par exemple, à l'équation [5].

II. — Par ailleurs, quelle interprétation peut-on concevoir quant à la nature intime du stade (c), c'est-à-dire quant à la diffusion dont le produit formé est le siège?

A. — Si le réactif B est gazeux, l'image la plus simple est celle d'un *écoulement hydrodynamique libre* dans une multitude de petits canaux, représentant soit les pores normaux du réseau édifié, soit des zones de décollement dues à l'imperfection cristalline, et plus particulièrement les limites granulaires. Pour des raisons purement géométriques, le rôle des pores normaux dont le diamètre est le plus souvent bien inférieur à celui des molécules réactives doit être éliminé, sauf peut-être dans certains cas très particuliers tels que celui de la perméabilité de la silice à l'hydrogène. Le processus « *intergranulaire* » par contre, est toujours plausible. Mais, dans les cas étudiés jusqu'ici — réactions des métaux ou mesures directes de perméabilité des corps solides aux gaz, le *débit masse* s'accroît quand la température s'élève, alors que sa diminution résulterait de la loi de Poiseuille, ou même de celle de Knudsen, qui, indépendamment de la viscosité, s'applique à des canaux de diamètres de l'ordre des libres parcours gazeux. Il faut donc admettre dans ces cas, soit que la diffusion intergranulaire n'est pas un écoulement ordinaire, soit qu'elle est faible en regard d'un processus *intra-réticulaire*, auquel participeraient les unités même du réseau.

B. — La première idée, c'est-à-dire celle d'un *écoulement entravé* a été développée par Lennard-Jones (10), et adoptée, à quelques variantes près, d'une part par Alty (11) et Barrer (12), pour rendre compte de la perméabilité de la silice à différents gaz, d'autre part, par Ward (13) pour rendre compte de la dissolution de l'hydrogène dans le cuivre : Ne sont considérées comme susceptibles d'écoulement que les particules possédant une énergie supérieure à une valeur minimum W (par particule-gramme), faute de laquelle elles ne pourraient vaincre les forces qui les maintiennent *adsorbées* le long des parois des canaux. Conformément à l'expérience, la vitesse de diffusion serait ainsi proportionnelle à la fraction « mobile » qui est donnée par le facteur de Boltzmann $e^{-W/RT}$ (R, constante des gaz, T température absolue).

C. — Ce processus ne saurait toutefois être le seul, ni même celui qui prédomine le plus généralement : Smithells et Ransley (14) ont par exemple montré que la perméabilité à l'hydrogène de monocristaux de fer dans lesquels la diffusion intergranulaire est certainement très faible est exactement la même que celle d'individus polycristallins, ce qui ne peut s'expliquer que par une *mobilité réticulaire* des constituants normaux du milieu diffusif. Dans le cas de l'oxydation des métaux, cette mobilité selon Dunn (15) serait celle de *molécules* d'oxygène occupant de place en place certains nœuds du réseau de l'oxyde. Il paraît plus clair d'imaginer, comme l'a fait l'un d'entre nous (16),

une diffusion d'*atomes* d'oxygène, de diamètre beaucoup plus petit, et prenant naissance à partir des ions dont est formé l'oxyde, par abandon de deux électrons sur le nœud libéré. La répartition quantique de l'énergie permet de prévoir une fraction labile ici encore conforme au facteur de Boltzmann.

D. — Les observations de Pfeil (17) ne peuvent cependant s'interpréter par une diffusion simplement *unilatérale* : Quand on oxyde un échantillon de *fer* recouvert d'une peinture d'oxyde de chrome ou de nickel, ou encore un acier spécial, le métal auxiliaire disparaît de la périphérie et se concentre au niveau qu'occupait la surface primitive; le fer, soumis à des conditions de corrosion lente, fournit de l'oxyde à gros cristaux, mais ces derniers sont recouverts de cristaux très ténus, si le système est ensuite porté à des conditions de corrosion rapide. Il semble que les couches les plus récentes du produit d'altération s'édifient, partie sur sa face interne, par suite d'une diffusion d'oxygène, partie sur sa face externe, par suite d'une diffusion opposée de métal. La seconde compenserait l'accroissement de volume dû à l'expansion, et serait donc dans le rapport constant $\Delta - 1$ avec la première. Ainsi le produit le plus ancien garderait l'emplacement de la surface primitive.

E. — Ces faits s'expliquent *en partie* par la théorie de Cari Wagner (18), qui postule l'état *parement ionique* des éléments diffusants, oxygène, ou plus généralement métalloïde, dans un sens; métal accompagné d'un courant d'électrons maintenant la neutralité électrique, en sens opposé. Or, dans *quelques cas*, tels que celui du sulfure d'argent, les mobilités anionique, cathionique et électronique de cristaux à conductibilité au moins partiellement électrolytique, sont directement accessibles par des procédés électrochimiques. Elles permettraient de calculer *a priori* la vitesse de corrosion, et, en égard aux difficultés expérimentales, l'accord sur l'ordre de grandeur se trouve réalisé. Mais les ions soufre ou oxygène n'ayant qu'une mobilité négligeable en regard de celle des cathions lourds, il faudrait alors admettre que *seul le métal diffuse* dans les processus d'oxydation ou de sulfuration, ce qui est en contradiction avec les observations précédentes. D'ailleurs une émigration non compensée à chaque instant par une édification du produit C sur l'interface A-C, devrait créer une lacune arrêtant net la progression du phénomène. Il semble donc que l'idée de la double diffusion de Pfeil ne doive pas être abandonnée, et, compte tenu de l'impossibilité théorique d'une diffusion ionique de l'élément électro-négatif, c'est sous forme d'*atomes*, comme il est dit dans le paragraphe C, que celui-ci chemine. Il n'y a, par contre, aucun empêchement théorique à ce que cette diffusion atomique soit exclusive dans certains systèmes. Ainsi, au cours de l'oxydation du nickel ou du cobalt, la cristallisation à gros grains affecte tout d'abord la surface externe, et gagne progressivement l'intérieur. Les régions périphériques de l'oxyde, dont il n'a pas été au surplus possible de mettre en évidence une conductibilité électrolytique (17) paraissent donc réellement les plus anciennes.

En résumé, *dans chaque cas particulier, une discussion s'impose*. Pour des réactions s'effectuant à la température ordinaire, comme la neutralisation d'acides ou bases organiques solides, dont le coefficient d'expansion est précisément toujours supérieur à l'unité, une diffusion s'effectuant à la faveur d'une perturbation réticulaire paraît peu probable. L'influence de la pression, à laquelle l'oxydation des métaux est souvent indifférente, est susceptible de fournir une indication de plus en faveur des mécanismes A ou B, entre lesquels l'étude de l'influence de la température, permettrait sans doute de faire un choix.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.

Nous n'insisterons pas sur les procédés employés pour mesurer la vitesse de fixation de l'ammoniac sur l'acide benzoïque : Tous les détails utiles seront décrits dans une publication ultérieure groupant les résultats de recherches sur un certain nombre de systèmes organiques analogues.

En principe, les techniques dérivent directement de celles déjà utilisées par l'un de nous (20) : La *méthode pondérale continue* consiste à suivre les variations de poids d'un échantillon suspendu en permanence à une extrémité d'un fléau de balance, et plongeant dans un tube laboratoire parcouru par un courant d'ammoniac sec. La *méthode volumique* consiste à suivre, à *pression constante*, la variation du volume d'ammoniac contenu dans un mesureur à mercure, relié d'une manière étanche au tube laboratoire. Des déterminations manométriques effectuées dans un appareil analogue, mais à *volume constant*, accusent l'influence de la pression sur la constante de vitesse. Tous les calculs ont tenu compte de l'imperfection de l'ammoniac ; de plus, ce gaz même sec, se fixe en petites quantités sur les parois de verre (21) ; des expériences à blanc ont donc été nécessaires pour tenir compte de cette correction, fonction du temps, et qui est de l'ordre de 1 ou 2 cm³.

Quel que soit le dispositif, le tube laboratoire est immergé dans un thermostat, chauffé par une résistance *nae*, de capacité calorifique très faible, et commandée par un circuit de relais comprenant un thermomètre à contact réglable. L'on obtient sans peine la constance de la température à 1/100^e près, entre 20 et 50° C, précision d'ailleurs superflue dans le cas qui nous occupe. Certains essais ont été effectués à 0° C, l'enceinte thermostatique étant alors un bain d'eau et de glace.

Le gaz mis en œuvre provenait soit directement des cylindres d'ammoniac « commercial », soit d'une purification réalisée en fixant ce dernier sur du chlorure d'argent à 0°, puis en dissociant à la température ordinaire le sel double obtenu. Il n'y a pas de différence essentielle entre le comportement de ces deux réactifs ; par la suite, le second a donc été uniquement réservé aux expériences à volume constant au cours desquelles la pression de gaz inerte, même en petite quantité, est susceptible de fausser les mesures. Nous avons constaté, d'autre part, que la méthode pondérale conduisait à des nombres moins cohérents que la méthode volumétrique, et nous avons fini par l'abandonner au profit de cette dernière, à laquelle se rapportent tous les résultats publiés dans le présent mémoire.

Neutralisation de l'acide benzoïque coulé en plaques minces.

1. — Nous avons d'abord essayé de déterminer les caractéristiques de la fixation de l'ammoniac sur l'acide benzoïque à *surface de réaction connue et constante*. Dans ce but, les échantillons traités étaient obtenus en maintenant un tube à essais rempli du produit initial dans un bain d'huile de vaseline à la température de 140° C, et coulant rapidement suivant une épaisseur d'environ 3 mm., sur un carreau de faïence vernissée. La cristallisation est très fine sur la surface inférieure, peu adhérente, parfaitement plane et glacée ; elle est plus grossière sur la surface externe net-

tement vallonnée. L'on termine par le polissage de cette dernière ainsi que celui des facettes latérales, sur du papier émeri 00000. Les prismes droits ainsi délimités et dont il est aisé de déterminer la superficie totale ont en général 2 à 3 cm² de base pour 2 mm. de hauteur. Leur cassure accuse une cristallisation en aiguilles toutes perpendiculaires aux bases, *et dont on peut se demander si le contact est intime*

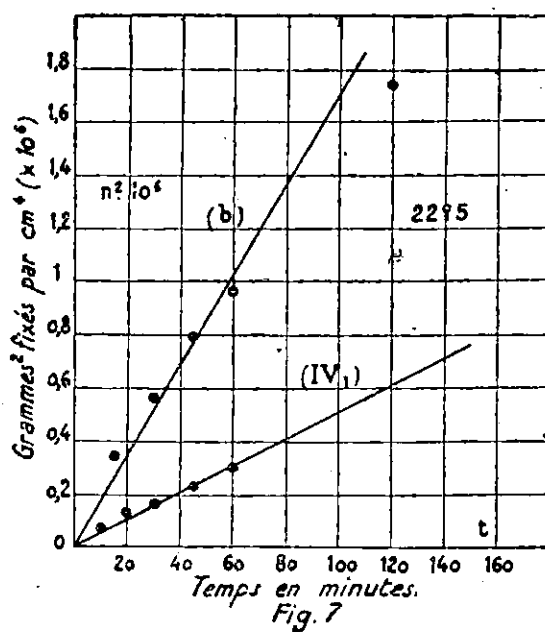
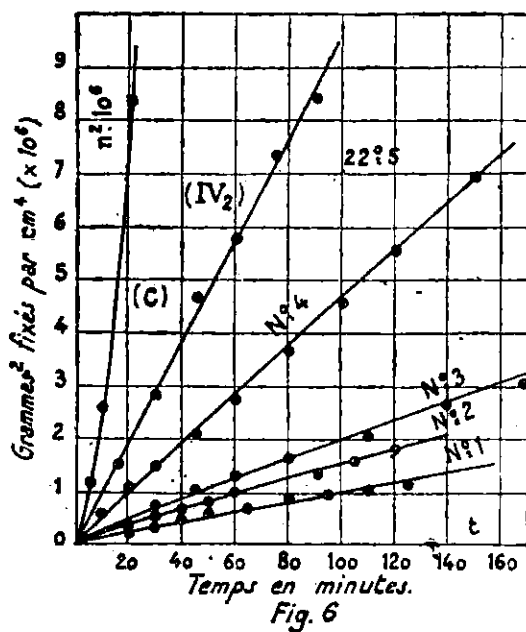
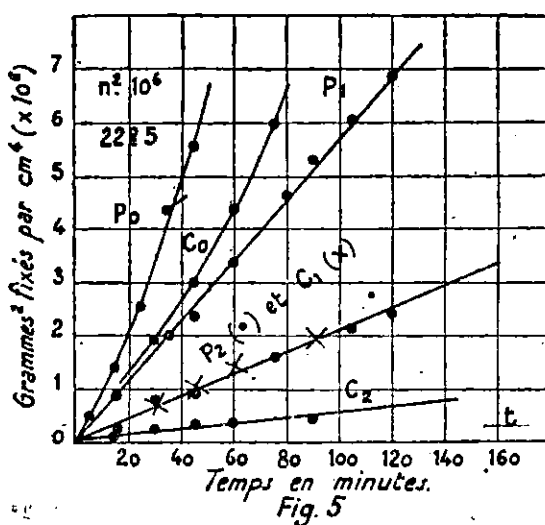
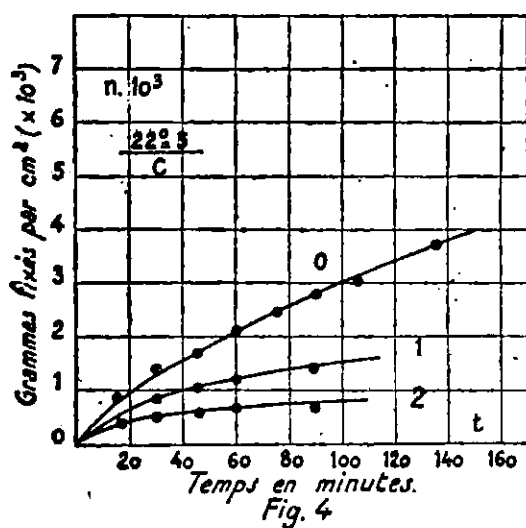
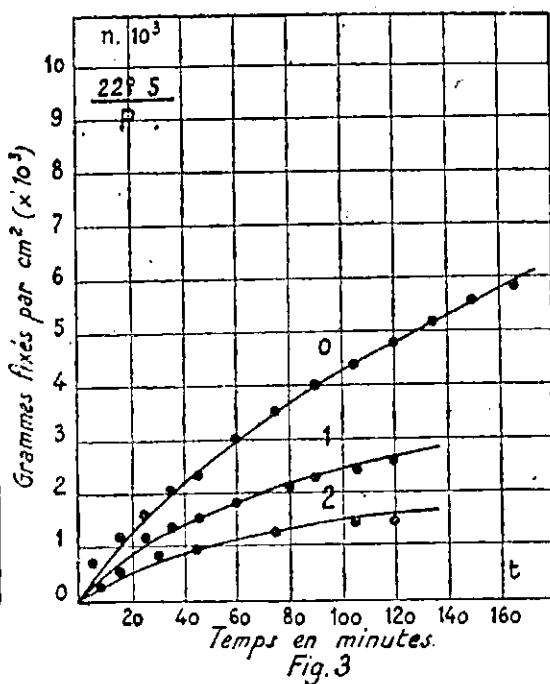
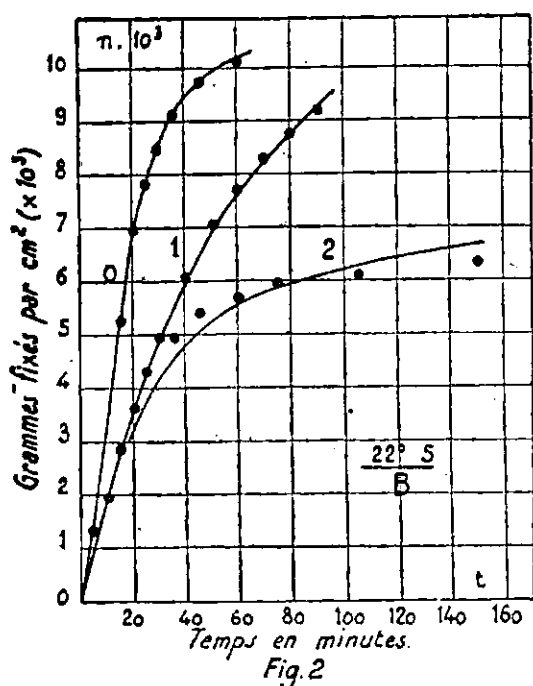
II. — Toutes autres conditions égales, les résultats obtenus dépendent très largement de la provenance de l'acide. Les figures 2, 3 et 4 indiquent, par exemple, pour la température de 22°,5C et la pression de 760 mm., le comportement des produits Billaut ordinaire (B), Rhône-Poulenc pur (P), Rhône-Poulenc étalon calorimétrique (C), soit employés tels quels (courbes 0), soit purifiés au moyen d'une sublimation (courbes 1) ou deux sublimations successives (courbes 2), dont n'étaient retenues que les fractions moyennes. Le temps en minutes t est porté en abscisses, et l'ordonnée est la masse en grammes n fixée par cm². Ces courbes, d'allure parabolique, admettent, en général, une tangente à l'origine faisant un angle aigu avec l'axe des abscisses et ont une concavité tournée vers les n décroissants. On peut souvent les représenter par une équation du type [5], et dont le premier terme prédomine d'autant plus sur le second que l'acide est plus pur. Ainsi, les produits P₁, P₂, C₁, C₂, finissent-ils par admettre une équation du type [2], ce qui signifie que, comme dans le cas de diffusion sous différence de concentrations fixe, la quantité transformée est alors proportionnelle à la racine du temps (*fig. 5*).

III. — Insistons sur le fait que la reproductibilité n'est effective qu'avec des échantillons d'une même origine ou d'une même préparation. Or, les produits utilisés ont été contrôlés : Seul, l'acide B, qui, dosé acidimétriquement en solution à 100° ne titre que 96,8 0/0 et fond à 119° au lieu de 121°,5, révèle aux recherches qualitatives quelques-unes de impuretés habituelles à l'acide benzoïque (Pb, SO₃, Cl, aldéhyde benzoïque). Nous avons néanmoins mis en œuvre divers autres procédés de purification dans l'espoir d'arriver à conclure à un traitement type conférant des propriétés invariables à un acide quelconque. Aucun résultat positif n'a pu être obtenu.

a) L'examen des fractions successives qui apparaissent au cours de la sublimation d'un acide R. P. (analogue à C), et dont chacune correspond à 20 0/0 environ du produit initial, nous a montré que les *fractions de tête* étaient en réalité les moins actives (*fig. 6, courbes 1, 2, 3, 4*). Nous avons alors essayé un traitement méthodique, en faisant converger vers un même mélange tous les produits de tête de sublimations répétées. Mais les variations ne sont pas systématiques et l'activité tantôt augmente et tantôt diminue, en fonction du nombre de tours de fractionnement.

b) Le même acide dissout dans l'eau chaude, recristallisé par refroidissement, essoré et sublimé, a des propriétés analogues à celles du produit simplement sublimé (courbe *b* de la *fig. 7*, à comparer à la courbe C, de la *fig. 5*).

c) Le même acide, transformé en benzoate de soude, purifié par



cristallisation sous cette forme et régénéré par précipitation à l'acide sulfurique acquiert une activité comparable à celle de l'acide B₁, c'est-à-dire se comporte comme beaucoup plus impur (courbe c, fig. 6). Ainsi, des traces d'acide sulfurique semblent-elles exercer une action catalytique nettement spécifique. Tout ceci paraîtrait confirmer l'incobérence à laquelle concluent Hantzsch et Wiegner. Nous verrons, cependant, que dans des conditions voisines de celles observées par ces auteurs, une reproductibilité remarquable est aisément accessible.

IV. — L'aspect même, déjà signalé, de la cassure des plaquettes suggère, en effet, la non-compacité des échantillons, dont la contraction durant la solidification semble disjoindre les aiguilles (*). Les intervalles ainsi créés, que l'expansion due à la réaction ne comblerait qu'imparfaitement, joueraient le rôle de canaux abducteurs d'ammoniac. Si l'hypothèse est exacte, les variations observées ne tiennent qu'à des différences de cristallisation qu'influenceraient certaines impuretés. Mais il devrait être aussi possible de provoquer des variations analogues avec un même acide, en modifiant simplement les conditions de sa solidification. Or, de l'acide benzoïque fondu dans une capsule et abandonné à un refroidissement lent cristallise en larges aiguilles *horizontales*. Nous avons étudié le comportement d'une plaquette de R. P. non sublimé, taillée dans une telle masse *parallèlement* aux plans des aiguilles et convenablement polie. Le résultat est décisif (fig. 7, courbe IV₁) : Cet échantillon est moins vulnérable que tous ceux étudiés jusqu'alors. Il a enfin été possible de reproduire, sans fusion, une plaquette comparable aux produits de coulées en comprimant simplement dans un moule, sous une pression de quelques kilogs, de l'acide R. P. non sublimé, finement pulvérisé. Cet échantillon, friable et par conséquent peu compact, a donné des résultats de même ordre que le même acide fondu et coulé (fig. 6, courbe IV₂).

On peut donc conclure que l'acide benzoïque coulé en plaques minces présente une *porosité* qui subsiste en partie après sa transformation en benzoate. Le débit qui lui correspond et que, pour plus de clarté, nous considérons comme une *macro-diffusion*, détermine essentiellement l'allure de la neutralisation, dont on conçoit la difficile reproductibilité. Dès son introduction dans le tube-laboratoire où régnait un vide élevé, le gaz envahit les canaux *mn* (fig. 1 bis), mais, fixé aussitôt par les parois, il prend une pression décroissante, de 76 cm. sur la périphérie à 0 au niveau *g* de l'acide inaltéré. L'évolution des portions d'aiguilles en voie d'attaque dans la couche de transition : intègre d'ailleurs à son tour une *micro-diffusion* et la réaction proprement dite. Si cette évolution est rapide en regard de la propagation de la nappe gazeuse, la formule [2] s'applique; si elle est relativement lente, la chute de pression tend à se localiser dans la couche : et la vitesse obser-

(*) Une perturbation de ce genre n'apparaît pas avec les métaux, d'une part à cause de la tendance connue des corps solides pulvérisés à s'agglomérer à haute température; d'autre part à cause de l'écrasement acquis au cours de leur manufacture.

est constante. L'équation [5] sera valable dans des conditions intermédiaires.

A proprement parler, ce processus complexe ne s'effectue donc pas à *surface connue*. L'aire mesurée géométriquement n'est qu'une superllcie apparente.

Neutralisation de l'acide benzoïque en aiguilles.

I. — Il serait alors particulièrement instructif d'opérer sur un cristal unique. Faute de méthode simple de préparation d'un échantillon suffisamment gros, nous avons examiné le comportement d'une collection de cristaux indépendants les uns des autres, en utilisant directement les aiguilles provenant de la simple sublimation du produit d'origine. Pour tirer parti des résultats, nous avons considéré que la formule [3] pouvait être appliquée à ce cas, voisin de celui de cylindres inclinés. Tenant compte des densités respectives de l'acide et du benzoate, on aurait ici :

$$F(m) = (4,167 + m) \log(1 + 0,24m) + (1 - m) \log(1 - m) = kt \quad [3']$$

la constante k dépendant d'une part des conditions physiques, et d'autre part du diamètre des aiguilles. Une difficulté se présente, vu la disparité de ces dernières dont on ne peut concevoir le triage mécanique, et qui se manifeste quel que soit le soin apporté à la préparation. Il est d'abord essentiel de ne laisser déposer sur la paroi froide, pour chaque opération, qu'une fraction très restreinte de l'acide initial, ceci pour éviter un grossissement exagéré des cristaux, qui modifie leur forme « d'aiguilles » en celle largement aplatie, de « coupe-papier ». Même avec cette précaution, l'examen microscopique révèle des épaisseurs facilement comprises entre 10 et 300 μ mais avec une zone de fréquence maxima très nette, *en général* située aux environs de 50 μ . Ici encore, la reproductibilité paraît donc difficilement accessible. Nous avons tourné la difficulté en appliquant *la loi des temps correspondants*, c'est-à-dire en prenant pour variable, non pas le temps, mais le quotient τ de ce dernier par le carré d_0^2 de l'épaisseur la plus probable. Si cette manière de voir est légitime, la constante $\mathcal{K}$ de la nouvelle formule :

$$F(m) \equiv (4,167 + m) \log(1 + 0,24m) + (1 - m) \log(1 - m) = \mathcal{K}\tau \quad [3'']$$

doit être indépendante de la préparation utilisée. Pour déterminer d_0 , une prise d'essai est déposée sur une plaque de microscope muni d'un micromètre taré. Deux cents aiguilles sont examinées séparément. L'épaisseur moyenne de chacune d'elles est relevée au moyen des divisions de l'oculaire (*). Sa longueur résulte de visées successives sur ses deux extrémités, dont les positions sont repérées au moyens des graduations de la patine. Les « courbes

(*) Souvent, cette répartition a été étudiée en fin d'expérience. Il a alors été tenu compte de l'expansion due à la réaction ($d_{\text{acide}} = 0,898$ d_{benzoate}).

en cloches » représentant ces mesures comportent l'épaisseur moyenne d en abscisses et la « longueur totale d'aiguilles » de diamètres compris entre d et $d + 10 \mu$ (quelquefois $d + 20$) en ordonnées, autrement dit la dérivée $10 \frac{dl}{dd}$. Cette manière de procéder, un peu plus longue que celle qui consisterait à prendre comme ordonnée « un nombre d'individus », a l'avantage de fournir une répartition indépendante, comme doit l'être la vitesse de neutralisation, des brisures accidentelles des aiguilles.

II. — Les isothermes de la figure 8 expriment les résultats obtenus avec l'acide R. P. sous la pression normale. Le temps correspondant τ , exprimé en minutes/cm², est porté en abscisses, et l'ordonnée est la fonction $F(m)$ du degré d'évolution qui résulte du calcul du premier membre de l'équation [3'']. Les droites représentatives montrent que cette fonction est bien proportionnelle au temps. Plusieurs expériences ont été faites à chaque température; leurs écarts sont inférieurs à l'erreur maximum résultant de l'incertitude sur d_0 , qui ne peut être considéré comme connu qu'à 3μ près environ. Pour des aiguilles d'environ 60μ , cela correspond à une erreur relative de 10 0/0 sur les coefficients K , mais de 5 0/0 seulement sur les degrés d'évolution m . Nous avons choisi les expériences donnant des valeurs médianes, deux d'entre elles coïncidant, d'ailleurs, très fréquemment. Ainsi se trouve convenablement vérifiée la loi des temps correspondants. Enfin, une isotherme de 22°,5 consigne les résultats obtenus avec l'acide le moins pur dont nous disposions, c'est-à-dire l'acide B₁; sa divergence est assez faible.

Il est donc possible de définir des conditions de bonne reproductibilité cinétique de la réaction envisagée, conditions relativement peu influencées par l'origine de l'acide benzoïque.

L'effet de la température se dégage alors du réseau obtenu. La vitesse de neutralisation croît entre 0 et 30° C, passe par un maximum, puis décroît quand la température s'élève.

III. — Pour obtenir des valeurs correctes, les aiguilles ne doivent cependant pas être tassées, le poids optima à en employer dans chaque expérience étant de l'ordre du demi-décigramme, ce qui représente environ 3000 aiguilles de 1 cm. de long. Faute de quoi, un frittage se manifeste, par suite de l'expansion due à la réaction; la surface accessible à l'ammoniac diminue, et les courbes $[F(m), t]$, qui devraient être rectilignes jusqu'à transformation quasi-complète, s'infléchissent à partir de 50 0/0 d'évolution. L'aspect microchimique d'une aiguille avant et après réaction est à noter. Primitivement transparente et continue, elle devient sillonnée en tous sens de traits très fins. Ceci s'interprète par le fait que le produit d'attaque d'un cristal unique d'acide benzoïque consiste en une multitude de cristaux plus petits de benzoate, orientés au hasard, et dont on aperçoit les plans de jonction. La diffusion de l'ammoniac de la phase gazeuse à l'acide benzoïque inaltéré semble précisément s'effectuer le long de ces limites microcristallines créées par la réaction, et dont la régularité statistique expliquant la constance des résultats sous des conditions physiques données

constituerait la différence essentielle avec le cas des plaquettes, de porosité *préexistante*. Le calcul justifie cette interprétation : Explicitons, en effet, d'après la formule [2], la valeur α des pentes des droites (n^2 , t), en tenant compte de ce que n représente un nombre de grammes, et non d'équivalents :

$$\alpha = \frac{2 \Sigma (\mu_i^2 H_i) D \times 17^{-2}}{M}$$

Explicitons de même, d'après la formule [3], la valeur du coefficient $\mathcal{K}$ des aiguilles :

$$\mathcal{K} = \frac{0,4343 \times 16 \times \pi \Sigma (\mu_i H_i)}{\omega}$$

Si le mécanisme était le même dans les deux cas, on devrait donc avoir :

$$\alpha = \frac{2 D \omega \times 17^{-2}}{0,4343 \times 16 M \pi} \mathcal{K} = 0,00784 \mathcal{K}$$

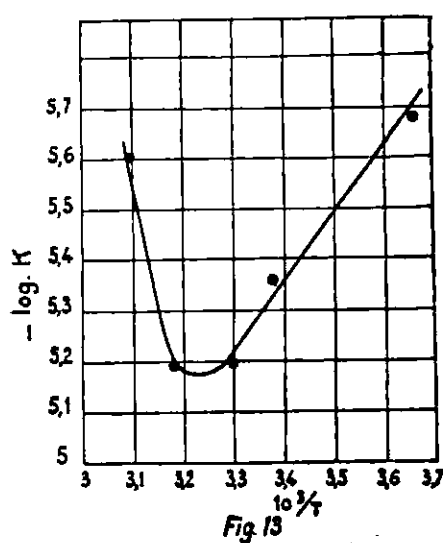
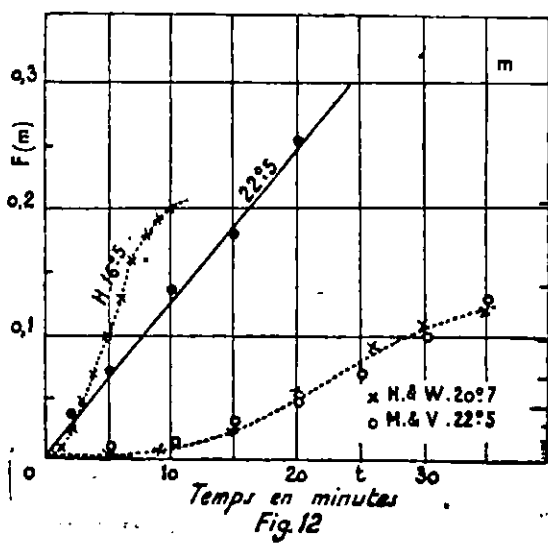
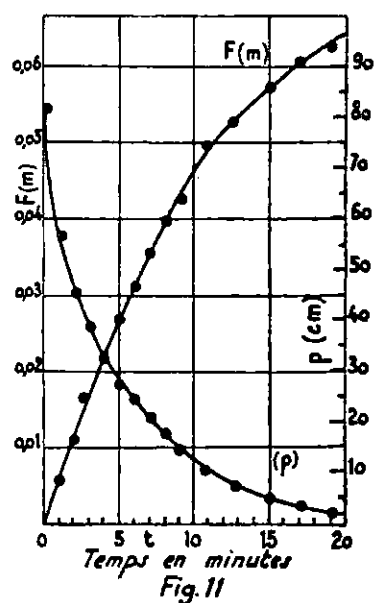
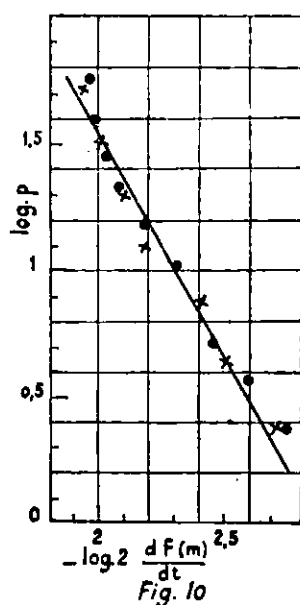
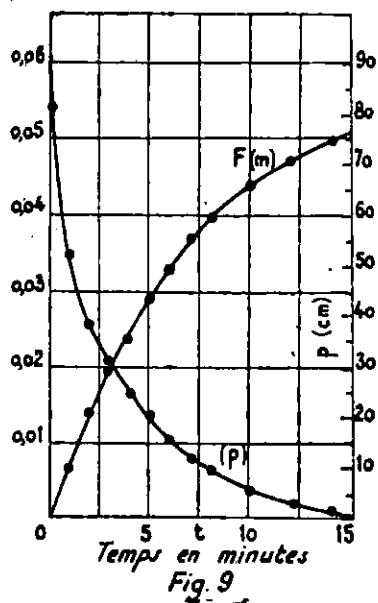
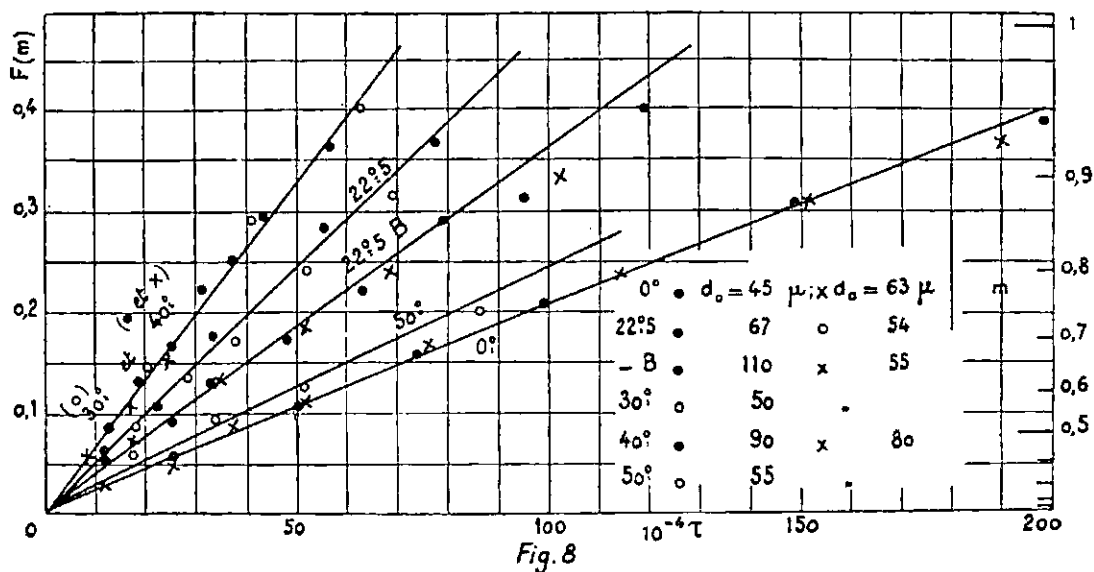
Par contre les valeurs expérimentales de α seraient beaucoup plus grandes si l'attaque des plaquettes se faisait sur le pourtour des aiguilles, de superficie nettement supérieure à la surface apparente mesurée. C'est bien ce que démontre, en fait, la comparaison suivante, qui se rapporte à la température de 22°,5 :

Acide	α	0,00784 $\mathcal{K}$
P ₁	6.10 ⁻⁹	} (R. P.) 3,8.10 ⁻⁹
C ₁ (analogue à R. P ₁).....	2.10 ⁻⁹	
C ₂	5,5.10 ⁻⁹	
R. P. (cristallisation horizontale)....	5.10 ⁻⁹	

Certes, un tel calcul qui suppose la section circulaire des aiguilles, ne saurait être considéré comme absolument rigoureux. Il est cependant remarquable que la plupart des essais effectués sur les plaquettes conduisent à des valeurs près de dix fois trop fortes, et que seul le produit peu poreux, obtenu par une cristallisation lente, donne un résultat tout à fait comparable à celui des aiguilles. Il semble que ce soit là une limite inférieure traduisant le terme d'un passage progressif du premier régime au second.

Influence de la pression.

La méthode suivie pour étudier le rôle de la pression a été la suivante : Une préparation d'aiguilles est introduite dans un tube laboratoire ; le mesureur est rempli d'ammoniac et le vide effectué dans le reste de l'appareil. A l'instant zéro, le mesureur est relié au tube laboratoire, et par le jeu du réservoir à mercure, le volume total de l'appareil est maintenu à une valeur constante. La pression est relevée à intervalles de temps réguliers, au moyen d'une



mesure barométrique et de celles des niveaux dans les deux branches du mesureur. Sa variation chronométrique est représentée sur les courbes (p) des figures 9 et 11, qui se rapportent à des expériences effectuées à 22°,5 sur deux prises d'essais d'une même préparation. Connaissant le volume de l'appareil par un étalonnage préalable et les températures du laboratoire et du thermostat, on peut calculer la quantité d'ammoniac fixée sur l'acide benzoïque, d'où l'on déduit la valeur de la fonction $F(m)$ de la formule [3']. C'est cette valeur qui est représentée sur les deux autres courbes des figures. Pour tenir compte de la pression, écrivons la formule [3'] à une température donnée.

$$F(m) = \varphi(p)t$$

Il est clair que $\varphi(p)$ s'identifie à la dérivée par rapport au temps $\frac{dF(m)}{dt}$, que l'on peut déterminer d'instant en instant, en substituant à des différentielles de petites variations finies. Les pressions moyennes correspondantes sont relevées sur les diagrammes. La représentation $\left(\log \frac{dF}{dt}, \log p\right)$ est particulièrement suggestive : Une ligne droite indiquerait qu'il existe un *ordre* constant de la réaction, par rapport à la phase gazeuse. C'est précisément ce que prouve la figure 10, sur laquelle on peut en outre apprécier la bonne concordance des deux expériences. L'ordre trouvé est voisin de 0,6, ce qui signifie que la vitesse de neutralisation est sensiblement proportionnelle à $p^{0,6}$.

Neutralisation de l'acide benzoïque pulvérisé.

I. — Bien que d'une définition géométrique moins précise que le cas qui vient d'être examiné, celui des *poudres* est intéressant pour deux raisons :

a) La cristallisation en aiguilles, mise à profit pour l'acide benzoïque, n'est pas réalisable avec d'autres exemples de neutralisation d'acides ou bases faibles solides pas l'ammoniac ou le gaz chlorhydrique.

b) De plus, une telle étude fournit des éléments directement comparables aux résultats des auteurs qui nous ont précédés.

II. — L'acide benzoïque utilisé est pulvérisé dans un mortier de porcelaine et trié entre deux tamis de mailles relativement voisines. Ce premier classement est loin d'être parfait, une poussière fine restant adhérente aux grains de calibre normal. Il est parachevé en étalant la poudre sur un verre de montre, que l'on recouvre d'un verre identique, et en retournant ce dispositif à plusieurs reprises, essuyant à chaque fois le couvercle. Les particules les plus tenues ont tendance à rester collées sur le verre ; ainsi le résidu linit-il par ne plus montrer sous le microscope que des grains réguliers, à défaut de sphériques. Comme pour les aiguilles, chaque préparation se caractérise par sa courbe de

répartition, dont ici l'abscisse est l'épaisseur moyenne e avant réaction, et l'ordonnée le nombre de grains de « diamètre » compris entre e et $e + 10$ microns, c'est-à-dire la dérivée $10 \frac{dn}{de}$.

III. — L'équation [4], relative à la transformation de sphérules, s'écrit dans le cas de la neutralisation de l'acide benzoïque :

$$F(m) \equiv 5,167 - (1 - m)^{2/3} - 4,167(1 + 0,24m)^{2/3} = kt \quad [4']$$

ou, en introduisant la notion de « temps correspondant », ici défini comme le quotient du temps par le carré de l'épaisseur probable :

$$F(m) \equiv 5,167 - (1 - m^{2/3} - 4,167(1 + 0,24m)^{2/3} = \mathcal{K} \tau \quad [4'']$$

$\mathcal{K}$ étant un coefficient, qui, au moins pour des sphères, est indépendant des dimensions. Comme il l'a été constaté dans le cas de l'oxydation du nickel (6), la vérification de ce point précis n'est cependant qu'approchée si l'on substitue les grains d'une poudre, de formes plus ou moins capricieuses à un système de sphérules. Nous nous sommes donc bornés au contrôle de la formule [4'] au moyen de poudres d'acide R. P., provenant de triages identiques entre les tamis n°s 150 et 250, et dont les grains avaient 108 μ comme épaisseur la plus probable.

La figure 12 (trait plein) exprime les résultats d'une expérience, effectuée à la température de 22°,5 et sous la pression de 76 cm. La représentation rectiligne obtenue, en prenant les coordonnées $F(m)$ et t , montre que la marche de la neutralisation obéit à la loi théorique.

IV. — Par ailleurs, les courbes pointillées de la même figure se rapportent à des données de Hantzsch (1) d'une part, de Hantzsch et Wiegner (2) d'autre part. Il n'y a aucune espèce de concordance entre ces deux séries de mesures, ni entre l'une quelconque d'entre elles et les nôtres. Certes, les températures utilisées ne sont pas les mêmes, et les grosseurs des grains, dont les auteurs ci-dessus n'ont indiqué que trop sommairement le mode de triage, sont probablement très différentes. Cependant, les courbes $[F(m), t]$ ne sont pas des lignes droites, mais présentent une forme d'S caractérisée par un point d'inflexion.

Or, d'après le mode opératoire décrit, les poudres utilisées étaient tassées dans un tube étroit, mélangées de verre pilé pour empêcher leur agglomération. Au contraire, dans nos propres expériences, nous avons évité une pareille adjonction, susceptible d'une fixation parasite d'ammoniac (21), et, précisément pour obvier à tout frittage, la préparation était éparpillée, comme dans le cas des aiguilles, dans un volume relativement grand. Cherchant si c'était là l'origine de la divergence, nous avons fait un certain nombre d'autres essais en introduisant, à notre tour, l'acide benzoïque dans un petit tube de verre de 0,5 cm. de diamètre et 3 cm. de hauteur. Non seulement, les résultats n'ont plus été reproductibles, mais nos courbes ont alors présenté également un point d'inflexion. L'une d'entre elles (marquée par des cercles sur la

figure 12) coïncide même exactement avec celle de Hantzsch et Wiegner. Il semble que ces *conditions spéciales* soient comparables à celles de l'expérience représentée sur la figure IV₂ (plaquette obtenue par compression d'une poudre), c'est-à-dire qu'avec ce mode opératoire, la vitesse de cheminement de l'ammoniac entre les grains serait un facteur prépondérant. Cette opinion est basée sur les faits que les valeurs trouvées sont toujours plus faibles que celles obtenues en dispersant la même poudre, et, qu'en exagérant un peu l'entassement, on peut au surplus se rendre compte que la quantité absorbée devient sensiblement proportionnelle à la racine du temps.

Conclusion.

Résumons ici, au moyen d'une formule pratique, les résultats obtenus dans l'étude de la neutralisation de l'acide benzoïque sublimé *en aiguilles*, résultats qui en raison de leur bonne reproductibilité se prêteraient tout particulièrement à la discussion du mécanisme :

A une température et une pression données, la fraction m de l'acide benzoïque, ayant réagi au bout de t minutes est donnée par l'équation :

$$F(m) \equiv (4,167 + m) \log(1 + 0,24m) + (1 - m) \log(1 - m) = \mathcal{K} \frac{t}{d_0^2}$$

dans laquelle d_0 représente, en centimètres, le diamètre initial le plus probable des aiguilles, c'est-à-dire celui qui correspond au maximum de la courbe de répartition exprimant la dérivée de la « longueur d'aiguilles » par rapport à l'épaisseur et $\mathcal{K}$ une constante liée aux conditions physiques. Pour la pression de 760 mm., cette constante prend les valeurs suivantes :

Température centigrade	$\mathcal{K}$	Température centigrade	$\mathcal{K}$
0°	$2,1 \cdot 10^{-6}$	40°	$6,5 \cdot 10^{-6}$
22°,5	$3,7 \cdot 10^{-6}$	50°	$2,5 \cdot 10^{-6}$
30°	$6,5 \cdot 10^{-6}$		

Pour la température de 22°,5, elle dépend de la pression p exprimée en atmosphères par l'expression :

$$\mathcal{K} = 3,7 \cdot 10^{-6} p^{0,6}$$

Comme on le voit sur le tableau qui précède, l'influence de la température obéit à une loi compliquée, qui n'est pas commodément représentable par une formule algébrique. La vitesse de réaction d'abord croissante, passe par un maximum vers 30° à 40° C, pour s'abaisser ensuite. Cette constatation élimine l'idée simple d'une progression du phénomène à la faveur d'un écoulement hydrodynamique *libre* de l'ammoniac, le long des cristaux de benzoate engendré, protégeant l'acide vierge du contact direct de l'atmosphère gazeuse. L'élévation de température correspondrait

en effet, à une *décroissance* régulière d'un tel écoulement (exprimé en *masse* d'ammoniac), que l'on invoque la loi de Poiseuille ou bien celle de Knudsen. Un mécanisme puriment réticulaire, d'ailleurs peu probable à des températures aussi basses, imposerait, par ailleurs, une croissance continue, et un coefficient thermique vraisemblablement plus élevé. La figure 13 donne en effet la variation de $\log K$ (sous une atmosphère) en fonction de l'inverse de la température absolue T . Dans la mesure où l'on peut regarder comme rectiligne la portion de courbe qui traduit l'intervalle de croissance $0 - 30^\circ$, il est en effet possible de faire correspondre à la réaction envisagée une « énergie d'activation » de 6300 cal. Energie très faible, si on la compare à celle mise en jeu dans l'oxydation du nickel (44840 cal.) ou du cobalt (34080 cal.) ou encore dans la sulfuration de l'argent (21000 cal.). Sous ce point de vue précis, la théorie de l'*écoulement entravé* de Lennard-Jones (10) est plus satisfaisante puisque dans l'esprit de cette théorie, l'énergie d'activation ne serait que celle des particules susceptibles d'échapper aux forces qui tendraient à les immobiliser par *adsorption* le long des parois des canaux. Elle est corroborée par la loi d'influence de la pression, analogue à la formule de Freundlich, et qui, toutes autres conditions égales, incite à considérer la vitesse de diffusion comme proportionnelle à la concentration totale d'ammoniac adsorbé sur la face externe de la couche de benzoate. Mais divers effets perturbateurs sont à prendre en considération :

a) L'adsorption diminuant quand la température s'élève, il n'est pas impossible que l'on tende progressivement vers un régime hydrodynamique libre.

b) De plus la vitesse de diffusion diminue certainement au voisinage de la température de décomposition normale du benzoate, à laquelle la différence de concentrations motrice s'annule. Bien que ce point de dissociation soit difficile à mesurer exactement en raison de la sublimation concomitante de l'acide, on sait que sous la pression de 10 mm. la décomposition se manifeste dès la température de 60° (22).

c) Enfin il n'est pas exclu que la cristallisation du benzoate dépende de la température et que les limites granulaires, accessibles à l'ammoniac sont d'autant moins nombreuses que les cristaux sont plus gros, c'est-à-dire la température plus élevée.

Tous ces phénomènes, dont les parts respectives seraient bien difficiles à apprécier, peuvent, en se composant, déterminer aussi bien un maximum qu'un minimum de la vitesse de neutralisation en fonction de la température (*). Comme il le sera vu dans un mémoire qui suivra, ce second cas a également été rencontré, avec un autre système.

(*) On pourrait d'ailleurs se demander s'il ne s'agit pas d'une « adsorption activée » de l'ammoniac sur le benzoate : Ce cas, en effet, ne correspondrait pas à une variation uniforme avec la température et l'on connaît divers exemples pour lesquels le taux d'adsorption passe par un minimum suivi d'un maximum, quand la température s'élève. Voir par exemple BENTON et WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 2325.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. HANTZSCH, *Z. phys. Chem.*, 1904, 48, 289.
- (2) A. HANTZSCH et G. WIGNER, *Z. phys. Chem.*, 1908, 61, 475.
- (3) N. B. PILLING et R. D. BRDORTH, *J. Inst. Met.*, 1923, 1, 529.
- (4) G. VALENSI, *C. R.*, 1935, 201, 523.
- (5) G. VALENSI, *C. R.*, 1935, 201, 602.
- (6) G. VALENSI, *C. R.*, 1936, 202, 309; *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 668.
- (7) G. VALENSI, *C. R.*, 1936, 202, 309; *C. R.*, 1936, 202, 414.
- (8) U. R. EVANS, *Trans. Am. Elec. Soc.*, 1924, 48, 247.
- (9) M^{re} G. CHAUVENET, *C. R.*, 1938, 207, 360.
- (10) LENNAARD JONES, *Trans. Far. Soc.*, 1932, 28, 333.
- (11) T. ALTY, *Phil. Mag.* 1933, 15, 1035.
- (12) R. M. BARRER, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 378.
- (13) A. F. H. WARD, *Proc. Roy. Soc., A.* 1931, 133, 506.
- (14) C. J. SMITHURLS et C. E. RANSLEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, 150, 172.
- (15) J. S. DUNN, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 111, 203 et 210.
- (16) G. VALENSI, *C. R.*, 1936, 203, 1154.
- (17) L. B. PFEIL, *J. Iron. a. Steel Inst.*, 1929, 1, 501.
- (18) CARL WAGNER, *Z. phys. Chem. B* 1933, 21, 25.
- (19) H. H. V. BAUMEACH et C. WAGNER, *Z. phys. Chem. B*, 1934, 4, 59.
- (20) G. VALENSI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1405.
- (21) BURT, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 116, 586.
- (22) C. RAY et YANA, *J. Chem. Soc.*, 1913, 103, 1568.

(Laboratoires d'Analyse et Mesures chimiques de la Sorbonne
et de Chimie générale de la Faculté des Sciences de Caen.)

**N° 181. — Etude de la photooxydabilité de diphénylan-
thracène à substituant cyclique en 1.2;
par M. Léon VELLUZ.**

20.5.1939.

Deux diphénylanthracènes à substituants cyclique en 1.2 ont été soumis aux essais de photocxydation : le diphényl-9.10-benzo-1.2-anthracène et le diphényl-9.10-tétrahydrobenzo-1.2-anthracène. Ce dernier n'avait pas encore été décrit. On signale l'existence imprévue de deux isomères répondant à la formule.

Les deux carbures étudiés présentent l'oxydabilité rétrogressible des anthracènes. Le benzanthracène angulaire est, à cet égard, intermédiaire entre le naphthacène et l'anthracène.

L'étude systématique des acènes photooxydables a révélé, dans le cas du diphénylanthracène, I ($R = C_6H_5$) et des diphénylnaphthacènes, III et V ($R = C_6H_5$), l'anomalie suivante : si l'on chauffe à 180° le photooxydiphénylanthracène, II ($R = C_6H_5$), cet oxyde libère au moins 95 0/0 de son contenu d'oxygène (1,2); par contre, la décomposition thermique des photooxydiphénylnaphthacènes, IV et VI ($R = C_6H_5$) se produit sans aucune libération de gaz (3,4).

L'explication la plus rationnelle de ce résultat consiste à faire

intervenir la solidarité qui unit les carbones 9.10.11.12 du naphtacène, III ($R = H$) bien établie pour d'autres réactions (5). C'est l'hydrogène des carbones méso restés libres qui, dans les diphenylnaphtacènes, peut aider à retenir l'oxygène au moment de la rupture du pont peroxydique. Aussi nous a-t-il paru indispensable d'étudier comparativement à la série naptacénique l'une des séries isomères, celle des benzo-1.2-anthracènes. Dans la structure de cette série, VII ($R = H$) figurent deux couples hétérogènes de mésosommets : l'un appartient à un système benzo-anthracénique, l'autre à un agencement benzo-phénanthrénique.

Cette dissemblance, que crée la structure angulaire, fait disparaître, on va le voir, toute anomalie dans la dissociation des photooxydes.

a) Nous nous sommes adressé, en premier lieu, au diphenyl-9.10-benzo-1.2-anthracène, VII ($R = C_6H_5$). Le squelette carboné de ce carbure peut, en principe, être considéré sous deux aspects : celui d'un anthracène benzosubstitué en 1.2, ou encore d'un phénanthrène benzosubstitué en 2.3. Il n'existe croyons-nous, aucun argument décisif pour accorder la préférence à l'une ou à l'autre de ces représentations. En particulier, le spectre d'absorption ultra-violet ne fournit, à cet égard, aucune indication nette.

Cette incertitude est levée, dans une certaine mesure, par l'étude de la photooxydation, qui oriente le choix vers une structure anthracénique ou tout au moins montre que, renforcée par les substituants arylés, la réactivité des carbones-9.10 du benzo-1.2-anthracène est exactement celle des méso-carbones anthracéniques.

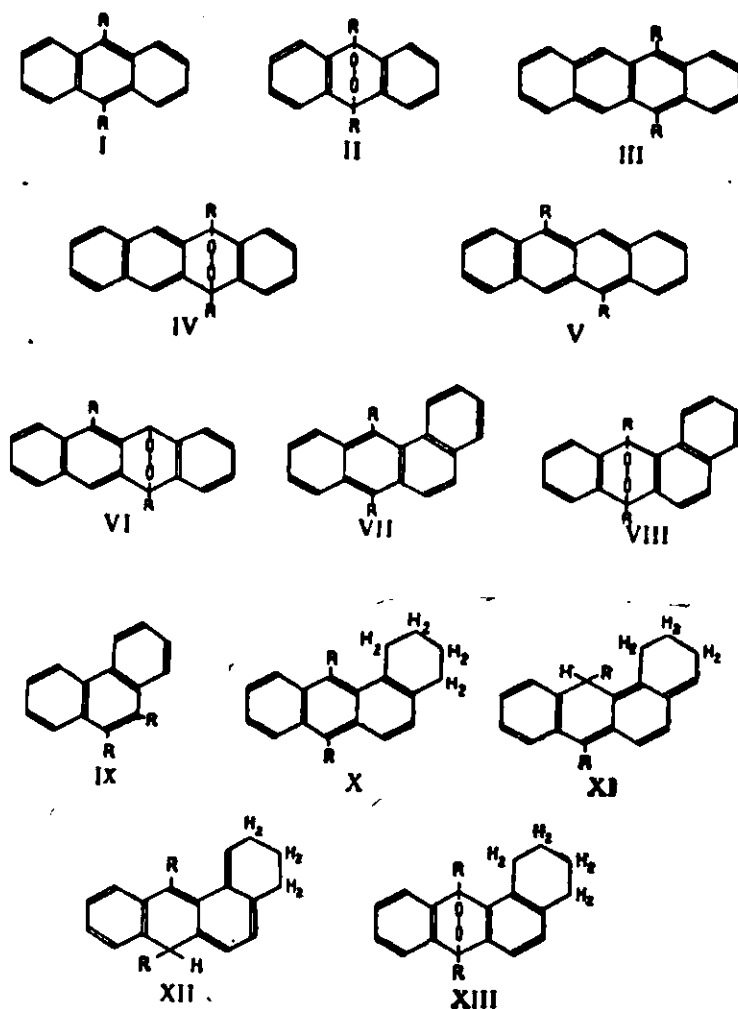
Par irradiation en sulfure de carbone du diphenyl-9.10-benzo-1.2-anthracène, on a obtenu le photooxyde, VIII ($R = C_6H_5$), comme c'est le cas pour tous les anthracènes simples étudiés jusqu'ici.

Ce fait s'oppose nettement à l'inaptitude que présente le système cyclique du phénanthrène, en particulier le diphenylphénanthrène, IX ($R = C_6H_5$), à subir la photooxydation (6). Ayant obtenu, quoique difficilement, le photooxyde à l'état pur, on a étudié sa décomposition thermique en vue de déterminer si les hydrogènes des carbones 3 et 4 s'opposeraient à la sortie de l'oxygène. Il n'en est rien. Le photooxyde VIII est dissociable. L'émission de l'oxygène s'effectue même, dans ce cas, à une température notablement plus basse que pour le photooxydiphenylantracène, soit 120° au lieu de 180° . En bref, le benzanthracène angulaire est intermédiaire, au point de vue de l'oxydabilité rétrogressible, entre le naphtacène et l'antracène.

b) Dans le cas précédent, c'est une substitution aromatique, un benzo-, qui figure en 1.2. Nous avons cherché à obtenir, pour comparaison, l'antracène dont le squelette carboné était le même que ci-dessus, mais où l'accolement en 1.2 était du type alicyclique (groupe tétraméthylénique). Lors de cette préparation une isomérisie inattendue a été observée.

La réduction du diquinol générateur, le diphenyl-dihydroxy-dihydro-9.10-tétraméthylène-1.2-anthracène, conduit en effet à

deux carbures de points de fusion respectifs 224° et 298°. Pour l'un et l'autre, la composition centésimale s'accorde avec la formule prévue $C_{30}H_{24}$. Les spectres d'absorption ultra-violette sont eux-mêmes très voisins (Fig. 1). Une isomérisie stéréochimique ne pouvant pas être envisagée ici, nous supposons qu'un seul des carbures obtenus possède la structure prévue, celle du diphenyl-9.10-tétraméthylène-1.2-anthracène, X ($R = C_6H_5$).



Reste la structure de l'isomère, pour laquelle aucun indice n'apparaît clairement. On peut supposer que les hydrogènes 1' et 4' ont une certaine mobilité et se déplacent lors de la réduction du diquinol. Ils peuvent coopérer au départ d'un groupe hydroxylé, avec fixation parallèle d'un hydrogène, emprunté au réducteur, sur les carbones 9 ou 10. Cette interprétation conduit à attribuer au deuxième carbure une formule du type XI ou XII ($R = C_6H_5$). Mais elle fait entrevoir aussi que ce carbure, dont le caractère anthracénique a disparu par l'hydrogénation d'un mésocarbène, n'est pas photooxydable.

Or, c'est le contraire que l'expérience montre.

Nous n'avons relevé aucune différence appréciable dans la photo-oxydation des deux carbures isomères. L'un et l'autre, dissous en

sulfure de carbone et exposés à la lumière solaire, perdent leur fluorescence et se résinifient rapidement. En soumettant à la décomposition thermique le produit brut de l'irradiation on a observé une libération importante d'oxygène vers 130°-135°. Malgré que l'on n'ait pu obtenir, dans ce cas, les photooxydes à l'état pur, leur formation n'en est donc pas moins très probable, au moins comme termes intermédiaires.

Ce résultat ne corrobore guère, à priori, l'explication d'isomérisie qui a été envisagée. Le désaccord peut s'interpréter par un retour; sous l'action de la lumière, des formes XI ou XII à la forme X, plus stable sans doute et fournissant le photooxyde normal, XIII ($R = C_6H_5$). Mais ce n'est là, qu'une hypothèse que nous émettons avec toute la réserve nécessaire.

Malgré cette incertitude, il s'avère que l'oxydabilité rétrogressible se manifeste, avec les caractères déjà reconnus, dans le groupe des diphenylantracènes à substituant cyclique en 1.2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Tétrahydrobenzo-1.2-anthraquinone, $C_{18}H_{14}O_2$.

Les tétrahydrobenzo-1.2- et 2.3-anthraquinones sont obtenues simultanément lorsqu'on cyclise par l'acide sulfurique, contenant 25 0/0 de SO_3 , l'acide o-tétrahydronaphtoylbenzoïque.

La séparation rigoureuse de ces deux quinones présente quelque difficulté. En particulier, il est malaisé d'obtenir sous forme pure l'isomère 1.2, ici utilisé. Des deux corps, c'est le dérivé 2.3 qui est le moins soluble; le dérivé 1.2 s'accumule donc dans les liqueurs mères et s'en sépare en entraînant régulièrement l'isomère 2.3. Après de nombreux essais, nous avons adopté la technique de purification ci-dessous.

Une première séparation étant pratiquée en benzène-ligroïne, on obtient la tétrahydrobenzo-1.2-anthraquinone souillée de résines et du dérivé 2.3. Ce produit est recristallisé par chaud et froid dans la ligroïne (Eb. 75-95°), ce qui élimine la majeure partie des résines. On le pulvérise et le met en contact avec 100 parties d'éther, à la température ordinaire, en agitant de temps en temps. Après 24 heures, l'éther est filtré et évaporé à sec. Le résidu ne contient alors que le dérivé cherché et des traces de son isomère, non décelables par la fusion mais seulement par l'examen microscopique. On procède, sur ce résidu, à deux cristallisations en benzène, par chaud et froid. Après une cristallisation, le produit peut être déjà considéré comme pur.

La tétrahydrobenzo-1.2 anthraquinone se présente en longues aiguilles jaunes, légèrement solubles dans l'éther (0.75 0/0 à 18-20°), fondant instantanément à 136° (bloc), tandis que l'isomère 2.3 est en prismes presque incolores, pratiquement insolubles dans l'éther et fondant à 211° (bloc).

Diphényl-9.10-dihydro-9.10-dihydroxy-9.10-tétrahydrobenzo-1.2-anthracène, $C_{30}H_{26}O_2 = 418,21$.

Ce glycol a été obtenu par le bromure de phénylmagnésium réagissant en large excès (500 0/0) et *sans chauffage* sur la quinone précédente. Contrairement à ce que l'on observe pour d'autres quinones anthracéiques et, notamment, pour l'autraquinone, l'action du réactif de Grignard n'exige ici aucune élévation de température. Tout au contraire, effectuée au delà de 40°, elle ne conduit qu'à des résines. Il convient d'opérer en présence de benzène pour assurer la dissolution de la quinone.

On prépare, à la manière usuelle, le bromure de phénylmagnésium à l'aide de 0,50 g. de magnésium et 3 g. de bromobenzène. Une fois le magnésien achevé, la majeure partie de l'éther est chassée par chauffage sous léger vide et on introduit 5 cm³ de benzène anhydre, puis, goutte à goutte, une solution de 0,50 g. de quinone dans 10 cm³ de benzène. Chaque goutte tombant dans la liqueur provoque une coloration rouge fugace, faisant place à une teinte jaune. Peu à peu, une fluorescence violette assez intense apparaît. L'opération dure environ 30 minutes; la température doit être maintenue entre 30° et 40°.

La cristallisation du glycol est malaisée. Après les traitements habituels, on obtient une huile ambrée que l'on reprend par la ligroïne (Eb. 75-95°) et additionne ensuite la liqueur de la quantité suffisante d'éther pour amener une dissolution complète. On chasse alors l'éther sous vide, à 20°, et abandonne en ballon ouvert. Le glycol cristallise lentement de la ligroïne. Sa recristallisation s'effectue dans le benzène, en concentrant une solution saturée. Pour tous les solvants usuels, il n'existe pas de différence convenable de solubilité entre chaud et froid.

Le rendement en glycol deux fois recristallisé est de 40 0/0.

Ce produit est en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène. Il cristallise du benzène avec une molécule de solvant et fond vers 122° (fusion instantanée). Après élimination du solvant par chauffage à 180° sous vide, le glycol fond à 222° (fusion instantanée au bloc)*.

Dosages du solvant. — Théorie pour $C_{30}H_{26}O_2 + C_6H_6 = 496,26$. C_6H_6 , 0/0 15,73. — Trouvé 16,0.

Analyse. — Théorie pour $C_{30}H_{26}O_2$ (sans solvant) : C 86,08 ; H 6,27. — Trouvé 85,86 et 6,33.

Diphényl-9.10-tétrahydrobenzo-1.2-anthracène X, XI, XII,
(R = C_6H_5), $C_{30}H_{24} = 384,19$ (deux isomères).

On a soumis le glycol précédent à l'action réductrice de l'iodure de potassium en milieu acétique.

Après dissolution de 0,20 g. de glycol dans 10 cm³ d'acide

* Notre travail était achevé lorsque le même glycol a été décrit par J. W. Cook (*Proc. Roy. Soc. London*, B 1936. 121, 133-142). Cet auteur ne mentionne pas de solvation et indique comme point de fusion 230-231°. acétique, on ajoute 0,20 g. d'iodure de potassium et 0,50 g. d'hypo-

phosphite de sodium. Après 15 minutes d'ébullition, on refroidit. Un précipité cristallin légèrement jaune se forme rapidement; on le lave avec deux à trois cm^3 d'acide acétique, puis à l'eau et finalement à l'alcool. Le rendement est de 80 0/0.

Le produit ainsi obtenu contient deux fractions inégalement solubles dans l'éther. La fraction insoluble dans 100 parties d'éther a été séparée, puis le résidu de l'évaporation de l'éther a été recristallisé à deux reprises dans un mélange à parties égales d'acide acétique et d'oxyde de butyle. Il fond à 224° . Le produit non dissous dans l'éther et recristallisé comme le précédent fond à 298° . Il se forme donc dans la réduction du glycol par IH deux carbures isomères (voir Fig. 1, spectres d'absorption).

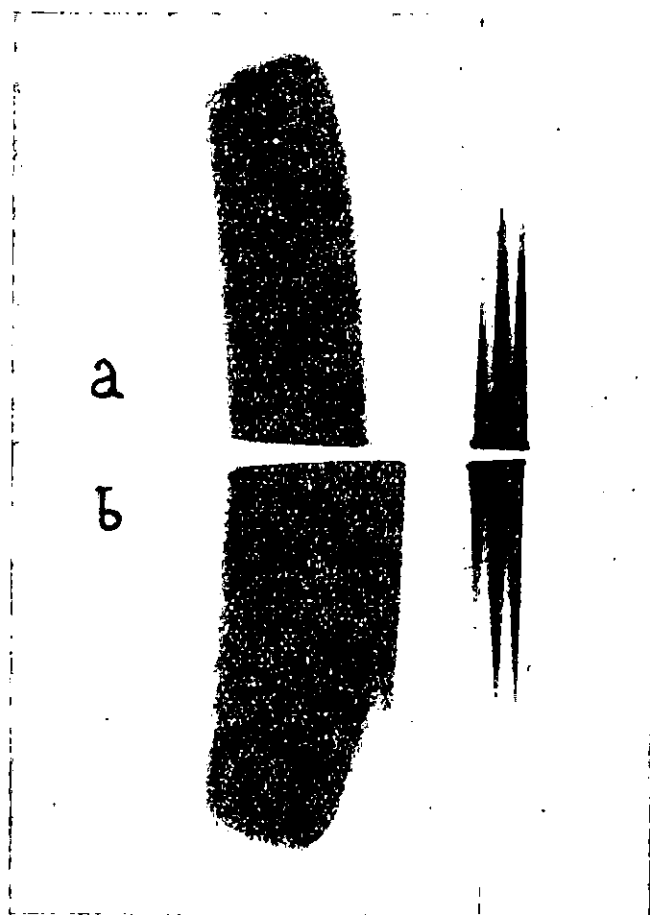


Fig. 1.

Spectres d'absorption comparés (figures de Hartley corrigées) des diphenyl-9.10-tétrahydrobenzo-1.2-anthracènes isomères : F. 298° (a) et F. 224° (b). Maxima d'absorption à 4083, 3870 et 3680 Å pour (a), 4040, 3820 et 3615 Å pour (b).

Carbure F. 224° . — Il forme 80 0/0 du produit de réduction fourni par l'iodure acétique, mais c'est l'inverse que l'on constate en utilisant comme réducteur le fer (réduit par H), en milieu acétique. Prismes légèrement solubles dans l'éther.

Analyse. — Théorie pour $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$: C 93,73, H 6,29. — Trouvé 93,35 et 6,23.

Le diphényl-9.10-tétrahydrobenzo-1.2-anthracène, F. 224°, exposé au sulfure de carbone à la lumière solaire, subit assez rapidement (45 minutes par temps clair) une photooxydation complète. Malgré de nombreux essais, nous n'avons pu isoler dans ce cas, un photooxyde cristallisé. Nous attribuons cet insuccès à la sensibilité photochimique de ce peroxyde, sensibilité qui conduit à la formation de résines. La photooxydabilité du carbure se démontre aussi bien par la perte de fluorescence que par l'étude spectrographique.

On a soumis à la décomposition thermique le produit brut de la photooxydation : 0,073 g. ont libéré à 130-135° 0,5 cm³ d'oxygène. Le diphényltétrahydrobenzo-anthracène présente donc, comme tous les arylanthracènes étudiés jusqu'ici, l'oxydabilité réversible.

Carbure F. 298°. — Tables très peu solubles dans l'éther.

Analyse. — Théorie pour C₂₈H₂₄ : C 93,73, H 6,29. — Trouvé : 93,25 et 6,27.

Les résultats obtenus dans l'étude de la photooxydation de ce carbure ont été en tous points analogues aux précédents.

Benzo-1.2-anthraquinone, C₁₈H₁₀O₂.

On l'a obtenue en déshydratant son dérivé tétrahydrogéné (1'.2'.3'.4') par la litharge.

Dans plusieurs tubes à essai en Pyrex, on introduit 0,20 g. de quinone hydrogénée, mélangée à un peu de litharge et surmontée de 20 g. de cet oxydant. Les tubes sont brusquement plongés dans un bain d'huile réglé à 320-330°, puis, après 15 à 20 minutes, de chauffe et refroidissement ultérieur, spontané, leur contenu est épuisé par du xylène bouillant. Les solutions xyléniques réunies et traitées par une petite quantité de noir animal fournissent, après concentration, la benzo-1.2-anthraquinone, que l'on recristallise finalement en acide acétique. Le rendement, après trois recristallisations, est de 30 0/0.

La benzo-1.2-anthraquinone se présente en fines aiguilles jaunes, fondant instantanément à 169° (bloc).

Diphényl-9.10-dihydroxy-9.10-dihydro-9.10-benzo-1.2-anthracène, C₃₀H₂₂O₂.

La préparation de ce glycol à partir de la quinone précédente, par action du bromure de phénylmagnésium, a été décrite par Clar (7), puis confirmée par Cook (8), sans, toutefois, que ce dernier auteur ait fourni des précisions sur le mode opératoire. Les difficultés particulières de la phénylation n'ont sans doute pas échappé à Clar, car cet auteur a proposé une technique où le produit final contenait une forte proportion de quinone non attaquée ; aucun rendement en glycol n'est indiqué.

La méthode que nous avons adoptée a été celle décrite ci-dessus

pour le dérivé tétrahydrogéné. On a donc opéré en présence d'un grand excès de magnésien (500 0/0) et à une température de 30-40°. On rencontre en fin d'opération les mêmes difficultés de cristallisation que pour le dérivé tétrahydrogéné. Le traitement en ligroïne indiqué plus haut et la cristallisation dans le benzène conduisent après deux purifications à un rendement de 50 0/0.

Ce diquinol se présente en aiguilles incolores ne contenant pas de solvant. F (instantanée) : 249° (bloc) (d'après Clar 246-248°).

Diphényl-9.10-benzo-1.2-anthracène (VII, R = C₆H₅)

$$C_{30}H_{20} = 380,16.$$

On a obtenu ce carbure, à partir du glycol précédent, d'après la technique indiquée par Clar (1K + acide acétique). Après deux cristallisations en benzène, le rendement est de 70 0/0.

Ce carbure est en feuilles pratiquement incolores. F (instantanée) = 196° (bloc) (d'après Clar : 192°). Les solutions benzéniques ont une fluorescence bleue intense.

Essais de photooxydation. — Nous avons rencontré ici les mêmes difficultés que pour le carbure tétrahydrogéné. On a pu cependant, par les traitements déjà décrits pour l'extraction des photooxydes, isoler un photooxyde cristallisé; le rendement ne dépasse pas 20 0/0.

Les résultats de l'analyse, qui font ressortir un déficit très marqué pour le carbone (79,55 et 79,95 au lieu de 87,34) semblent devoir être écartés, la discordance pouvant être due à une solvation mal définie.

Décomposition thermique. — 0,010 g. de photooxyde pur ont été chauffés sous vide. Vers 130° on a noté la fusion, avec dégagement de 0,38 cm³ de gaz (recueilli à 22° et sous 765 mm.) constitué par 90 0/0 d'oxygène pur. En admettant la formule C₃₀H₂₀O₂, (sans solvant), la libération d'oxygène correspond à 57 0/0 de la théorie. On doit noter que la température à laquelle s'effectue la décomposition (130°) est notablement plus basse que pour les autres cas (180° généralement). Dans les résines provenant de la décomposition on a identifié le carbure initial.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.* 1935, 201, 280.
- (2) Ch. DUFRAISSE et J. Le BRAZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1043.
- (3) Ch. DUFRAISSE et M. LOURY, *C. R.*, 1935, 200, 1673.
- (4) Ch. DUFRAISSE et R. HORCLOIS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 1894.
- (5) Ch. DUFRAISSE et L. VELLUZ, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1936, 3, 1905.
- (6) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 611.
- (7) CLAR, *Ber.*, 1930, 63, 118.
- (8) J. W. COOK, *J. Chem. Soc.* 1930, 1089.

(Paris, Collège de France, Laboratoire de Chimie organique).

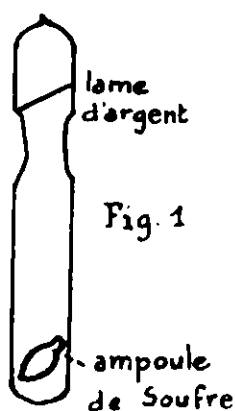
N° 182. — Action des vapeurs sur les métaux (1)
par René DUBRISAY.

20.5.1939.

On sait que le noircissement des objets d'argent est lié à la formation d'une couche de sulfure à la surface du métal, mais on pouvait se demander si cette altération était produite par le soufre ou uniquement par l'action des combinaisons sulfurées qui existent toujours au voisinage des lieux habités. A la vérité, dès 1923, M. Chavastelon semble avoir reconnu que les vapeurs de soufre suffisaient à provoquer la patine des métaux (1). J'ai repris cette étude (2) et montré qu'en plaçant une lame d'argent à la partie supérieure d'un tube, et au-dessus d'un étranglement, l'attaque se manifestait en attendant assez longtemps. Au bout de 6 jours, aucun changement n'était apparu ; au bout de 10 jours, on apercevait une patine jaunâtre, au bout de 50 jours un léger brunissement, et au bout de 4 mois un noircissement accusé.

A 50°, la patine jaunâtre se manifestait au bout de 2 heures, et la teinte brune uniforme au bout de 3 heures.

On pouvait toutefois supposer que ce noircissement était le résultat de l'action sur l'argent de combinaisons entre le soufre et les divers constituants de l'air atmosphérique. Les expériences ont donc été reprises d'abord dans différents gaz (azote, hydrogène, etc...) que l'on pouvait regarder comme inertes : les résultats ont été identiques. J'ai ensuite opéré dans des conditions qui semblent à l'abri de toute objection, en travaillant avec du soufre lavé puis redistillé dans le vide, et en me plaçant dans un vide poussé. Le soufre distillé était recueilli dans une petite ampoule scellée que je plaçais dans un tube au-dessous de la lame métallique, et je brisais l'ampoule après avoir fait le vide (*fig. 1*).



(1) Je lis dans le bulletin de la Société chimique de juillet 1939 (t. 6, numéro 7, page 1219), un article de M. Taradoire qui montre que cet auteur n'a pas eu connaissance de mes travaux antérieurs sur l'action à température ordinaire du soufre ou de l'iode sur les métaux (Voir en particulier C. R. de l'Académie des Sciences, août 1935, et Procès verbaux des séances de la Société Chimique de France du 25 octobre 1935 et du 28 novembre 1938). Je suis d'ailleurs heureux de constater que les expériences de M. Taradoire confirment complètement les résultats que j'avais obtenus.

L'allure du phénomène restait la même, à la vitesse près qui était accrue dans des proportions énormes. Le noircissement de l'argent apparaissait au bout de 2 à 3 heures à la température ordinaire dans le vide de la trompe de Langmuir et de 8 à 10 heures sous une pression de $1/50$ de millimètre de mercure. Cet accroissement de vitesse s'explique d'ailleurs par l'accélération et de la sublimation des solides dans le vide et de la diffusion des vapeurs de soufre. Les résultats doivent être rapprochés de ceux qu'avaient obtenus d'abord Dunoyer puis Estermann et Stern dans les recherches sur ce que l'on a appelé les « rayons moléculaires » (3). J'ai pu d'ailleurs constater des phénomènes analogues avec des couples autres que les couples soufre — argent ou soufre — cuivre. Mentionnons en particulier l'attaque de l'or par les vapeurs de mercure, la sulfuration du mercure ou au contraire, comme il sera indiqué plus loin, l'action des vapeurs de mercure sur le soufre solide.

Il ne semble pas cependant que l'accélération de la vitesse de sulfuration des métaux par action du vide doive être attribuée exclusivement à l'accroissement de la vitesse de sublimation ou de diffusion. Il faut tenir compte, en outre, de l'élimination de la couche de gaz adsorbé qui forme à la surface des métaux nu enduit protecteur. L'existence fréquente de cet enduit et son action ont pu être mis en évidence de différentes façons, spécialement par l'étude des spectres de diffraction d'électrons (4). Dans le cas d'espèce, la chose peut être justifiée par les observations suivantes :

Le noircissement de la lame d'argent est, sous des pressions réduites égales, nettement accélééré si on dispose dans le tube scellé un peu d'anhydride phosphorique. Il est, au contraire, retardé si avant de faire le vide on a rempli le tube de gaz carbonique, c'est-à-dire si le gaz résiduel est de l'anhydride carbonique. Or, parmi les éléments de l'air atmosphérique la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique sont les plus facilement liquéfiables, c'est-à-dire aussi les plus facilement adsorbables.

Supposons maintenant qu'au-dessous de l'étranglement du tube qui contient la lame d'argent (*fig. 2*), on dispose deux branches dans lesquelles on place deux ampoules contenant l'une du soufre, l'autre de l'alcool amylique.

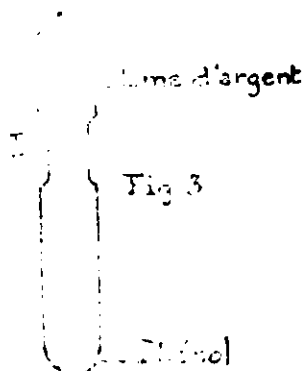
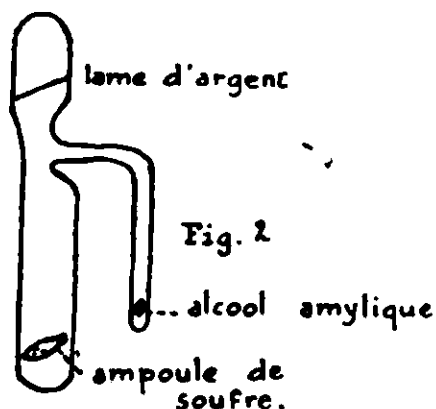
On fait le vide, on scelle, puis on casse d'abord l'ampoule contenant l'alcool amylique, et seulement après l'ampoule à soufre. On observe ainsi un ralentissement très net, parfois même si on laisse un intervalle suffisant entre la rupture des deux ampoules un véritable arrêt du noircissement. On peut montrer que cette action retardatrice n'est pas due seulement à l'effet de la tension de vapeur d'alcool amylique sur la vitesse de diffusion de la vapeur de soufre : il suffit de comparer la vitesse de noircissement de l'argent dans les conditions indiquées plus haut, et dans un tube où l'on a laissé subsister une pression d'air du même ordre que la tension de vapeur de l'alcool amylique (2 mm. environ) (A).

On peut d'ailleurs répéter cette expérience en utilisant des corps

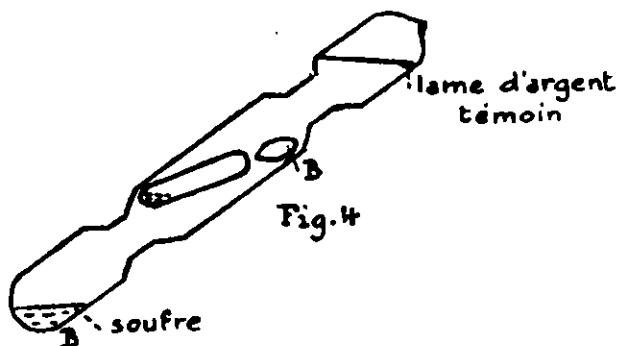
(A) Cette expérience peut être répétée avec une feuille d'or exposée aux vapeurs de mercure.

dont la tension de vapeur est nettement inférieure à celle de l'alcool amylique; par exemple le phénol, le camphre ou l'anthracène.

Enfin l'observation suivante semble établir de façon cruciale la validité de nos hypothèses: dans un tube (*fig. 3*) on place une lame



d'argent et un fragment de phénol. On fait le vide, on scelle et on abandonne le tout pendant 24 heures. On scelle alors en I, de façon à enfermer la lame d'argent dans une ampoule. Puis on transporte cette ampoule dans un second tube, qui contient au fond du soufre dans une ampoule, et au-dessus une lame d'argent témoin (*fig. 4*).



On fait le vide, on scelle et on bride l'ampoule au moyen d'une boule de verre, puis l'ampoule à soufre. Au bout d'un jour, la lame témoin est nettement noircie alors que la lame traitée au phénol ne manifeste aucune patine. Par la suite, le noircissement se manifeste sur les deux échantillons, mais avec un retard notable pour celui qui a été exposé aux vapeurs de phénol.

L'action réciproque du soufre et du mercure mérite de retenir l'attention. Supposons que l'on dispose (*fig. 5*) une ampoule (préalablement vidée) contenant du soufre, et une autre également vidée contenant du mercure dans les deux branches inférieures d'un tube en V. Par une tubulure supérieure on fait le vide poussé, puis on casse l'ampoule contenant le mercure, et un certain temps après, 24 heures par exemple l'ampoule contenant le soufre. On constate

(B) Si le tube dans lequel on poursuit l'opération est éclairé, on constate que la vitesse de formation du sulfure est nettement accrue, et que même le sulfure noir se transforme en sulfure rouge à la lumière.

que la surface du soufre est noircie par suite de l'attaque par les vapeurs de mercure, tandis que la surface de ce métal reste brillante. Si, au contraire, on brise d'abord l'ampoule à soufre, puis

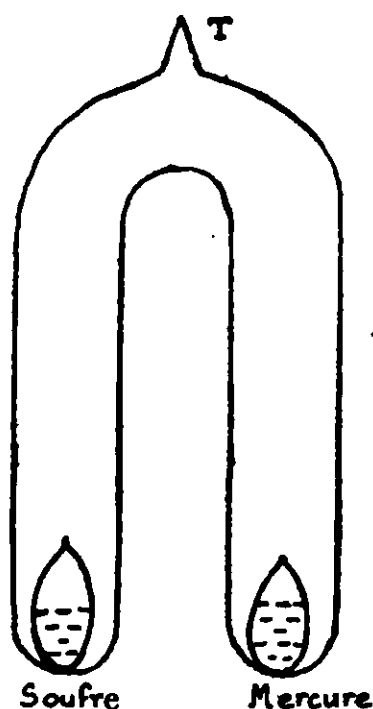


Fig. 5

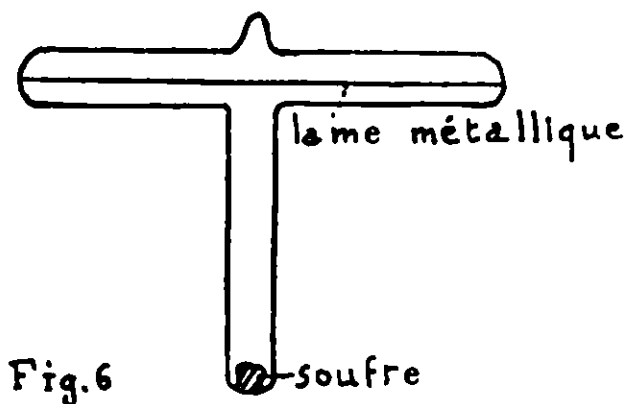
ensuite l'ampoule à mercure, le soufre reste inaltéré, mais on voit la surface du mercure terni et surtout, au voisinage immédiat du mercure, un dépôt noir de sulfure formé sur les parois du tube (B). Si on casse les deux ampoules en même temps l'aspect est analogue à celui que l'on observe dans le premier cas — c'est-à-dire que la surface du mercure reste brillante, alors que le soufre est noirci et qu'un dépôt de sulfure noir se forme au voisinage du métal. Il est naturel d'en déduire que la vitesse de vaporisation du soufre est à température ordinaire beaucoup plus faible que celle du mercure, et par suite aussi la tension de vapeur du mercure supérieure à celle du soufre. On trouve dans les traités (5) une valeur voisine de 0 mm. 001 pour la tension de vapeur du mercure à 20°, et aucune indication pour la tension de vapeur du soufre à cette température. Mais par extrapolation des valeurs données pour des températures plus élevées, on est conduit à admettre que cette dernière tension est tout au plus de l'ordre du dix millième de millimètre de mercure. Si maintenant on maintient à 50° la partie du tube qui contient le soufre, en laissant le reste à la température du laboratoire, on constate que c'est encore le soufre qui noircit, ce qui conduit à admettre qu'à 50° la tension de vapeur du soufre est encore inférieure à la tension de vapeur du mercure à 20°, ce qui est conforme aux résultats connus. En effet, on trouve dans les tables (6) 0,0002 (valeur douteuse) pour la tension de sublimation du soufre à 50° et comme il a été dit 0,001 pour la tension de vapeur du mercure à 20°.

Au contraire, si on maintient la branche contenant le mercure à

0°, en laissant celle qui contient le soufre à température ordinaire, on constate que la surface du soufre reste inaltéré, alors que le mercure est légèrement terni. A 0°, la tension de vapeur du mercure est égale à 0, mm. 00018; il semble donc légitime d'admettre que la tension de sublimation du soufre à 20° est de l'ordre du dix millième de millimètre de mercure.

Il ne faut pas cependant exagérer la valeur de cette conclusion; il faudrait, évidemment, faire entrer en ligne de compte d'autres facteurs que la vitesse d'évaporation, et en particulier la vitesse de diffusion de la vapeur qui ici n'est pas la même dans les deux branches du V, puisque la température y est différente.

J'ai obtenu un aspect intéressant et assez inattendu des phénomènes d'attaque en disposant une lame de cuivre dans la branche horizontale d'un T qui contenait du soufre au bas de la branche verticale (*fig. 6*). Si après avoir fait le vide on laissait la patine se



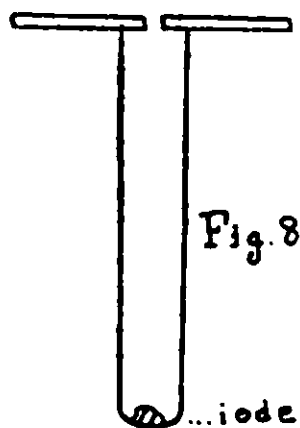
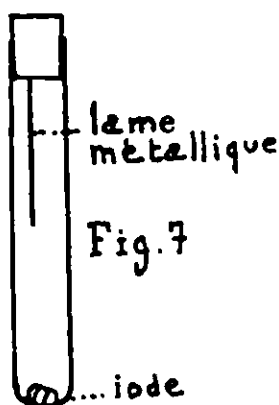
produire, on observait sur la face en regard du soufre une série de fragments d'anneaux colorés, et sur l'autre face des lignes d'attaque ressemblant à des arcs d'hyperbole (photos I et II). J'ai pu d'ailleurs obtenir le même aspect en remplaçant le soufre par de l'iode, ce qui simplifie l'opération puisqu'il est alors inutile de faire le vide.

Renaud et Costeanu (7) ont obtenu des figures analogues dans le cas de l'action de la vapeur d'eau sur le sodium. Ils avaient rattaché ce phénomène à la formation d'anneaux périodiques, et après avoir envisagé diverses explications possibles, ils étaient finalement arrêtés à une théorie tourbillonnaire.

L'explication de ces auteurs peut sans doute s'appliquer aux faits observés par moi, mais on peut également baser une explication plus simple sur d'autres observations que je veux maintenant résumer.

Fizeau, en disposant un fragment d'iode sur une lame de cuivre ou d'argent voyait une série d'anneaux colorés se former à partir de ce fragment d'iode, l'aspect obtenu s'expliquant aisément par la diffusion de la vapeur d'iode à la surface du métal et la formation d'une couche d'iodure d'épaisseur décroissante (8). Si maintenant on place une lame de cuivre ou d'argent parallèlement à l'axe d'un tube à essai, disposé verticalement et contenant de l'iode, on voit encore apparaître des couleurs de lame mince, séparées par des courbes approximativement parallèles au petit côté de la lame

(fig. 7). Ici encore, tout peut s'expliquer par la formation d'une couche d'iodure d'épaisseur progressivement décroissante due à la diffusion progressive de la vapeur sur le métal. Et si l'on revient au dispositif du tube en T (fig. 6) on s'explique aisément la formation des portions d'anneaux face à l'iode, les vapeurs de métalloïde venant se déposer sur le métal en prolongement de l'axe puis se diffusant comme dans l'expérience de Fizeau à la surface du métal. L'aspect des courbes obtenues sur la face



postérieure est un peu plus difficile à comprendre; toutefois, si au lieu de placer dans la branche horizontale du T une lame plate de métal on y met une barre cylindrique, on constate sur la surface de ce cylindre la formation d'une série d'anneaux fermés ressemblant à des ellipses, et dont la forme s'explique aisément par les considérations développées plus haut. Il suffit alors d'admettre que la barre cylindrique s'applatit progressivement pour comprendre l'origine des courbes d'aspect hyperbolique dont il a été parlé, ces courbes partant d'ailleurs des points de rencontre du périmètre de la lame avec les anneaux colorés sur la face antérieure.

Toutes ces figures ont pu, comme je l'ai dit, être obtenues soit avec de l'iode, à froid et à pression ordinaire, soit avec le soufre à froid dans un vide assez poussé.

Mai j'ai pu également observer, dans le même ordre d'idées, des phénomènes qu'il me semble intéressant d'exposer ici.

1° Je prenais une lame de cuivre ou d'argent, percée d'un petit trou, que je disposais sur un tube à essai contenant un fragment d'iode. En chauffant le fond du tube, la vapeur se dégagait par le trou, puis se répandait à la surface du métal en donnant naissance à des anneaux identiques aux anneaux de Fizeau (A) (fig. 8 et photo III).

2° Je disposais la lame métallique sous une cloche saturée de vapeur d'iode. J'observais alors la formation d'anneaux analogues aux précédents, mais cette fois partant des bords de la lame et leur étant parallèles.

(A) Il est à noter, et ceci justifie notre théorie, que l'allure du phénomène rappelle ce que l'on observe lorsqu'une goutte d'huile est déposée sur la surface de l'eau. La goutte s'étale en même temps qu'apparaissent successivement les anneaux de Newton. Il en est de même ici.

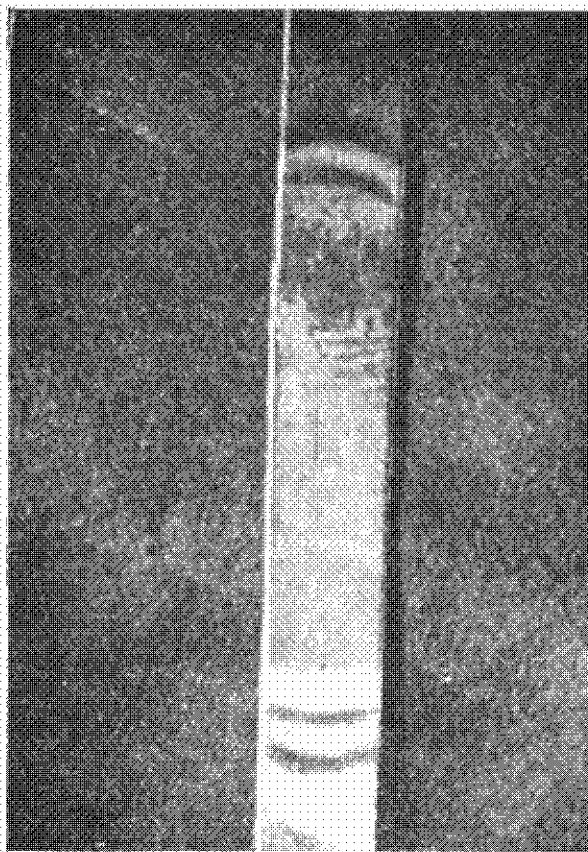


Photo I

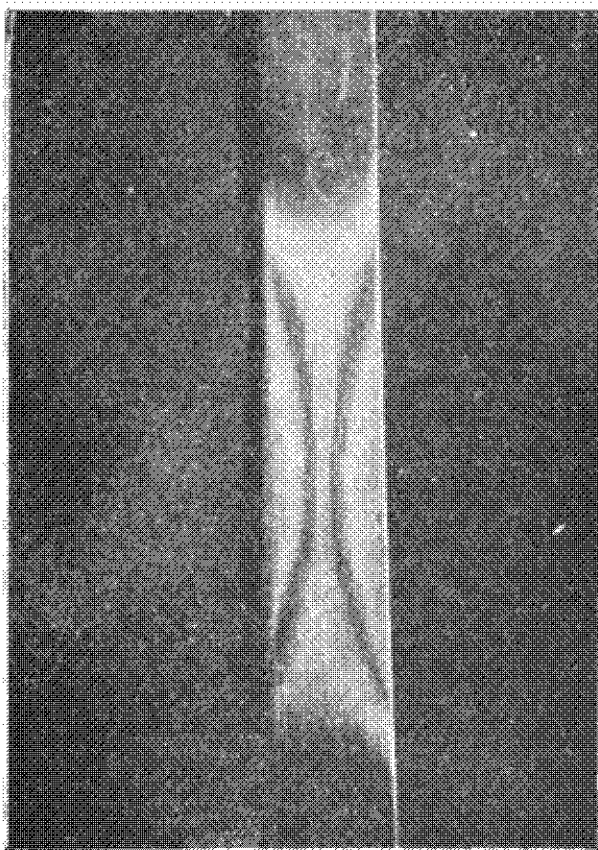


Photo II

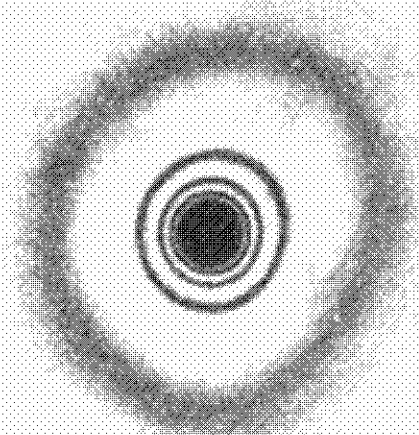


Photo III

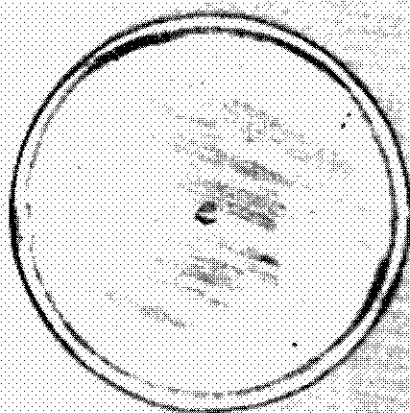


Photo IV

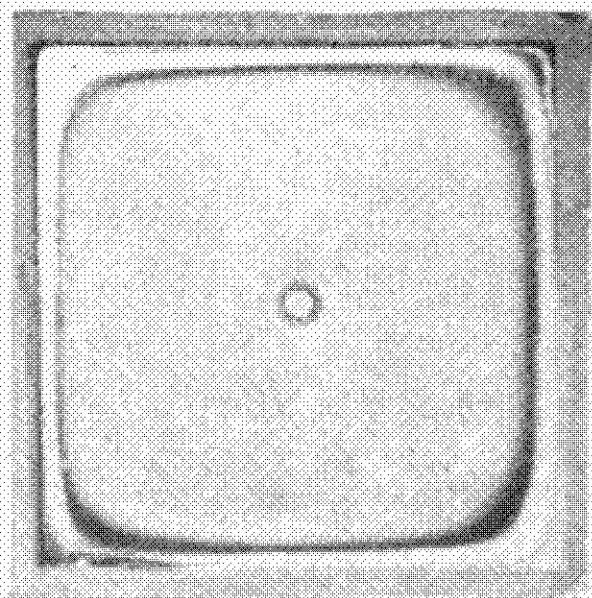


Photo V

Ces phénomènes nouveaux s'expliquent aisément si l'on se rappelle les expériences anciennes de Reboul (9). On sait que ce physicien a montré que les phénomènes d'adsorption se manifestaient avec une intensité particulière aux points des solides adsorbant où la courbure est la plus grande. Dans le cas d'espèce, ces points seront placés ou sur le périmètre du trou dans les expériences décrites au paragraphe 1^o, ou le contour de la plaque dans les expériences décrites au paragraphe 2^o. Chacun de ces points devient le centre d'émission de la vapeur, et les lignes observées sont en somme des enveloppes de cercles obtenues par la construction d'Huyghens.

Ces aspects ont pu être observés par action sur le cuivre ou l'argent soit de l'iode, soit du soufre. Ils sont beaucoup moins nets dans le cas des vapeurs de brome qu'avec les vapeurs d'iode, et dans le cas du chlore (comme aussi dans le cas des acides ou des vapeurs de mercure sur l'or) je n'ai obtenu qu'une patine uniforme et jamais d'anneaux colorés. Ceci tient à ce que le phénomène est conditionné tout à la fois par la vitesse de diffusion de la vapeur adsorbée et par la vitesse de corrosion du métal par la vapeur. Une autre particularité mérite d'être signalée : c'est que la propagation des anneaux est arrêtée ou du moins modifiée tant par des irrégularités mécaniques (pliure ou courbure de la lame, tracé de raies assez profondes) que par des corrosions locales. Tout ceci sans doute mérite d'être retenu en raison des applications possibles aux phénomènes catalytiques.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) CHAVASTELON, *C. R.*, 1923.
- (2) René DUBRISAY, *C. R.*, 1935.
- (3) ESTERMANN et STERN, *Z. Phys. Chem.*, 1930. — DUNOYER, *le Radium*, 1914, *C. R.*, 1936.
- (4) J. J. TRILLAT, *C. R.*, 1935.
- (5) PASCAL, *Traité de chimie minérale*, article mercure, *Recueil des constantes et données numériques*, *Tables annuelles*.
- (6) *Tables annuelles des constantes et données numériques*, 8, page 239.
- (7) REYNAUD et COSTEANU, *J. Chim. Phys.*, 1937.
- (8) FIZEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1861, t. 63.
- (9) REBOUL, *J. de Phys. et du Radium*, 1933.

N° 183. — Sur quelques ninhydrilurées, alloxanylurées et sur leur constitution ; par Michel POLONOVSKI, Pierre GONNARD et M^{lle} Geneviève GLOTZ.

(20.5.1939.)

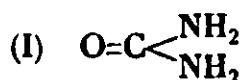
L'étude chimique et spectrographique des composés de l'urée et de quelques urées substituées avec le xanthidrol, l'hydrate de tricétolhydrindène et l'alloxane montre que, dans un grand nombre de cas, les deux fonctions azotées de l'urée ne réagissent pas symétriquement,

et que, selon la polarité du solvant, un équilibre différent s'établit entre des formes tautomères.

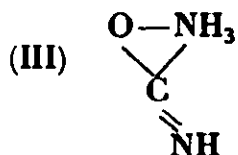
Cette recherche, de plus, a conduit à déterminer quelques nouveaux spectres d'absorption de composés barbituriques.

PARTIE THÉORIQUE.

Depuis longtemps, on s'est rendu compte que les deux formules tautomères de l'urée : diatride de l'acide carbonique (I) et isourée (II) ne permettaient pas toujours d'exprimer parfaitement le com-

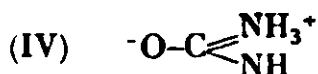


portement chimique de ce corps, et Werner (35) proposa à cet effet la formule cyclique III qui semble avoir été acceptée par de nombreux



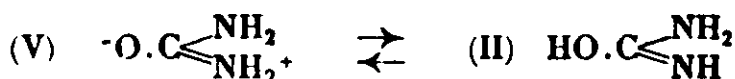
chercheurs, surtout parmi les chimistes biologistes, cette structure permettant d'expliquer plus facilement le métabolisme de l'urée dans certains organismes. Mais aujourd'hui, on considère cette formule comme extrêmement improbable, à la suite des critiques qu'en fit Langmuir (25).

En effet, la forme III implique un atome d'azote avec 5 covalences, état peu vraisemblable d'après la plupart des théories sur la structure atomique. Selon Sidgwick (32), le seul schéma que l'on pourrait donner à la formule de Werner est celui de la formule IV :



qui présente l'urée comme un sel interne. C'est une formule analogue aux formules amphotères des amino-acides aliphatiques et des bêtaïnes.

Mais il serait, dans ce cas, préférable de représenter l'urée, non par la formule IV, mais par la formule V :

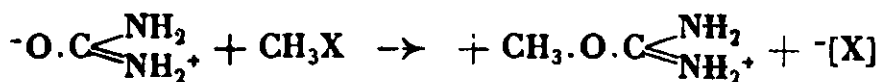


car le passage de la forme tautomère iso-urée à la forme chargée s'expliquerait par la migration de l'ion hydrogène de l'hydroxyle à l'azote iminé $=NH$, passage qui demande moins d'énergie que le transport à l'azote aminé : ceci ressort, par analogie, des travaux de H. Lecher et de ses collaborateurs (26), sur la thio-urée et sur

la guanidine, ainsi que de ceux de Hynd et Mac Farlane (22), sur la réaction entre l'acide nitreux et l'urée.

Par ailleurs, un certain nombre de faits militent en faveur de la formule amphotère de l'urée, parmi lesquels nous citerons :

a) la facilité de méthylation à l'oxygène, semblable à celle des amino-acides, et qui laisse une molécule chargée positivement :



b) la monobasicité de l'urée, due à la possibilité pour la molécule de s'emparer du proton de l'atome d'oxygène négatif pour donner le cation $\text{HO}-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2^+ \end{smallmatrix}$ à faible énergie, donc stable, à cause de la résonance entre les deux atomes d'azote.

Cependant, ces arguments ne sont pas tout à fait décisifs, et l'on a cru apporter un éclaircissement à cette question par l'étude physique de l'urée et de ses dérivés.

Devoto (13), confirmant les résultats de Furth et Blüh (16), a montré que, à l'inverse des composés azotés simples, l'urée, la thio-urée et tous les amino-acides aliphatiques augmentent la constante diélectrique du solvant; Bergmann et Weizmann (6), poussant plus loin ces investigations, ont établi, contrairement à Dunning et Shutt (14), que l'urée et la thio-urée présentaient une forme amphotère en solution, leurs dérivés alcoylés ou acylés ne semblant pas donner ce type de structure.

Quant aux spectres d'absorption, s'ils ont pu apporter quelque clarté dans le problème de la thio-urée, ils n'ont été d'aucune aide, jusqu'à présent, dans celui de l'urée elle-même (31).

D'autre part, si on considère l'urée à l'état solide, tandis que Kohlrausch (23), par le spectre Raman, met en évidence une liaison $\text{C}=\text{N}-$, Hendricks (18) et Wyckoff (36, 37) établissent la symétrie de la molécule, constatations qui ne permettent alors que la formule V; de plus, ces auteurs ont déterminé la distance entre l'atome de carbone et les atomes d'azote, distance intermédiaire entre les valeurs trouvées pour la liaison simple et pour la liaison double, fait caractéristique du phénomène de résonance.

Dans ce cas, le groupe $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2^+ \end{smallmatrix}$ serait dans le même état ionique que $-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ dans l'acide acétique.

Si donc, le type amphotère paraît établi pour l'urée solide, en fait, l'état réel de l'urée en solution doit être un équilibre entre ses diverses formes, en différentes proportions, suivant la nature du solvant, en particulier de sa polarité.

Devant la diversité des résultats obtenus, nous nous sommes proposé de déterminer comment l'urée et les urées substituées réagissaient en présence de certains corps, les composés obtenus pouvant nous éclairer sur la réactivité des deux atomes d'azote.

Condensation avec le xanthidrol.

On sait, depuis Fosse, que le xanthidrol réagit symétriquement en milieu acétique avec l'urée pour donner la dixanthylurée.

Confirmant les résultats d'Adriani (1), nous avons obtenu la *monoxanthyl-monométhylurée* et la *monoxanthyl-diméthylurée asymétrique*. Il ne nous a pas été possible de combiner le xanthidrol avec la diméthylurée symétrique. On est donc au ené à conclure à l'existence de deux $-NH_2$, de réactivités peut-être différentes, mais dont l'affinité de chacun pour le xanthidrol en milieu acide est suffisamment forte pour nous empêcher de déceler une monoxanthylurée intermédiaire. Nous verrons d'ailleurs que le xanthidrol déplace l'urée et les urées substituées asymétriques de la plupart de leurs autres combinaisons.

Condensation avec l'hydrate de tricéthohydrindène.

Avec l'hydrate de tricéthohydrindène (ninhydrine), l'un de nous (31) avait déjà constaté que l'urée pouvait se combiner en milieu aqueux.

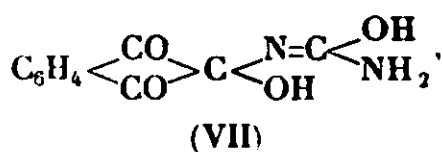
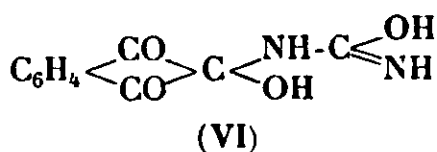
Nous avons pu également condenser la ninhydrine avec la monométhylurée, la monophénylurée, la diméthylurée asymétrique. Par contre, la diméthylurée et la diphenylurée symétriques n'ont pas réagi.

Nous avons constaté, dans tous les cas, que l'union se faisait molécule à molécule, avec élimination d'une molécule d'eau.

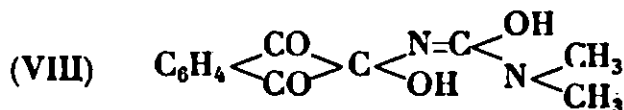
De ces faits, nous pouvons conclure :

1° A la nécessité d'au moins un $-NH_2$ libre pour que l'union entre l'hydrate de tricéthohydrindène et l'urée substituée puisse se faire.

Or, si la ninhydrilurée peut répondre à l'une des formules VI ou VII :



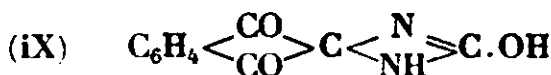
la *ninhydril-diméthylurée asymétrique* ne peut, elle, s'exprimer que par la formule VIII :



Il est donc vraisemblable de penser que c'est la forme VII qui est valable pour le dérivé non méthylé.

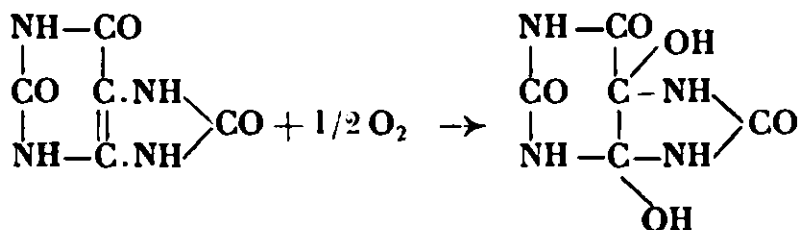
2° A la non équivalence, dans ce cas, des deux atomes d'azote de l'urée, en conformité avec la formule II.

3° A l'impossibilité d'une double condensation de type IX :

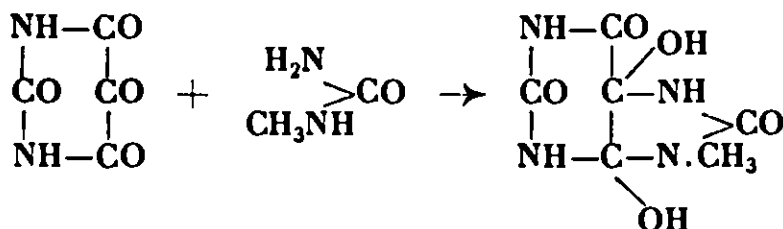


Condensation avec l'alloxane.

L'acide 4-5 dihydroxynrique, produit de la condensation de l'urée avec l'alloxane, d'après Mulder (28), Behrend et Ziéger (5), Biltz et Iley (9), avait été considéré auparavant par Behrend (4) comme terme intermédiaire (d'ailleurs non isolé) de la préparation de l'ailautoïne à partir de l'acide urique.



La condensation de l'alloxane avec les urées substituées : monométhyl-, diméthyl-, diéthylurées, etc., a été étudiée par Biltz et ses collaborateurs (8, 9, 10). Selon ces auteurs, les dérivés monosubstitués et disubstitués symétriques s'uniraient à l'alloxane pour donner des dérivés mono- et disubstitués de l'acide 4-5 dibydroxyurique.



Les dérivés disubstitués asymétriques et la mono-phénylurée ne se combineraient pas.

Nous avons repris l'étude de ces réactions et avons constaté que l'urée et l'alloxane s'unissaient équimoléculairement, sans élimination d'eau.

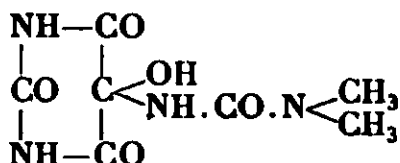
En effet, si l'on essaye de combiner une molécule d'urée à deux molécules d'alloxane ou, au contraire, deux molécules d'urée à une molécule d'alloxane, on obtient dans les deux cas la même mono-alloxanylurée.

Dans le but de vérifier si ce corps présente, libre ou non, un radical $\cdot\text{NH}_2$ de l'urée, nous avons tenté de réaliser la combinaison alloxanylurée-xanthidrol.

Nous n'avons obtenu qu'un précipité de dixanthylurée. La combinaison *alloxanylurée* est donc suffisamment labile pour être décomposée en milieu acétique par le xanthidrol.

Nous avons préparé l'*alloxanyl-monométhylurée* et l'*alloxanyl-diméthylurée symétrique*, ainsi que l'*alloxanyl-monophénylurée* et l'*alloxanyl-diméthylurée asymétrique*, que Biltz n'avait pu obtenir.

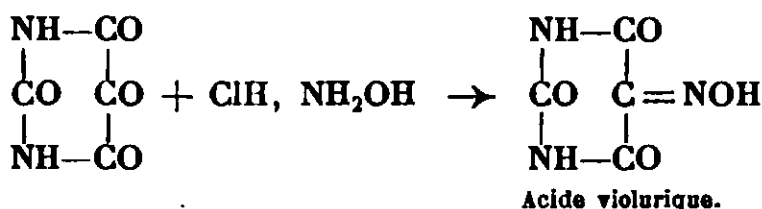
Dès lors, une formule bicyclique du type purique doit être abandonnée, au moins pour la diméthylurée asymétrique, en faveur de la formule suivante :



On peut se demander, cependant, si cette structure est obligatoirement celle de l'alloxanylurée et de ses dérivés mono- ou di-substitués symétriques.

Pour répondre à cette question, nous avons essayé de préparer les hydrazones de ces composés, mais nous n'avons obtenu que l'alloxanylphénylhydrazone décrite par Kühling (24).

Nous avons tenté en vain de condenser le chlorhydrate d'hydroxylamine avec l'alloxanylurée et les alloxanylurées substituées, en suivant la technique indiquée par Cerésolo (12) pour préparer l'acide violurique à partir de l'alloxane :



Nous n'avons pas non plus obtenu de semicarbazones en faisant agir le chlorhydrate de semicarbazide, comme Bromberg (11) l'indique pour l'alloxane.

Tout ceci nous incite à penser que si l'urée se combine à l'alloxane par un seul azote, c'est au carbone 5 qu'elle est unie.

Signalons enfin que nous n'avons pu condenser la triméthylurée avec l'alloxane.

L'étude chimique ne nous ayant donc pas donné de résultats suffisamment probants quant à l'existence d'un cycle imidazolique dans la plupart des composés envisagés, nous avons cherché un complément d'informations dans la spectrographie. Cette méthode de travail nous a amenés aux constatations suivantes :

i. Composés avec la ninhydrine.

Les spectres obtenus indiquent une ionisation plus ou moins marquée de la molécule en solution alcoolique, mais ne peuvent fournir aucune autre donnée sur la structure intime du composé.

2. Composés avec l'alloxane.

a) A $p_H \leq 7$, les deux atomes d'azote se comporteraient d'une manière équivalente; les alloxanylurées pourraient avoir une formule cyclique, conformément au type proposé par Biltz (9), le composé diméthylé asymétrique faisant évidemment exception.

b) A $p_H > 7$, au contraire, toutes les alloxanylurées semblent bien présenter un équilibre entre leurs diverses formes de struc-

tare; toutefois, l'alloxanyl-monophénylurée et l'alloxanyl-diméthylurée asymétrique sont presque complètement décomposées en leurs deux constituants.

3. Composés barbituriques.

a) L'apparition de la double liaison C=C augmente considérablement l'absorption.

b) La polarité notable de ces composés donne naissance, dans le spectre, à des bandes marquées et nettement localisées, caractéristiques des groupes chromophores auxquels elles se rapportent.

c) En solution alcaline, l'intensité de l'absorption est sensiblement analogue pour tous les corps étudiés, la position des maxima semblant être la principale variable; en solution aqueuse, par contre, l'ionisation plus ou moins intense influe à la fois sur la position et sur l'intensité des bandes d'absorption.

Si l'étude de ces derniers corps nous a permis de constater une certaine relation entre leur spectre et leur structure moléculaire, elle n'établit d'autre rapport avec celle des alloxanylurées que l'élévation de l'absorption qu'entraîne l'apparition de la liaison C=C entre les carbones 4 et 5.

La spectrographie d'absorption n'apporte donc aucun élément nouveau quant à la résolution du problème de l'existence d'un cycle imidazolique; elle montre toutefois, d'après l'allure des courbes dans les divers solvants, que tous les composés étudiés se trouvent en équilibre entre des formes tautomères dont les proportions sont fonction de la polarité du solvant.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation des matières premières. — La méthylurée a été préparée par la méthode indiquée par Hoffmann (20) à partir de la méthylacétylurée.

La méthode de Franchimont (15) nous a permis de préparer la diméthylurée asymétrique à partir de l'isocyanate de potassium et du sulfate de diméthylamine, la diméthylurée symétrique et la triméthylurée par l'action de l'isocyanate de méthyle respectivement sur la méthylamine et sur la diméthylamine.

La monophénylurée et la diphenylurée ont été obtenues par la méthode de Weith (34) à partir de l'aniline et de l'isocyanate de potassium.

Préparation des produits de condensation de la ninhydrine avec des urées substituées. — Nous avons suivi, pour préparer ces composés, la technique indiquée par Polonovski (31) et Bertrand (7) pour la préparation de la ninhydrilurée :

On mélange une solution contenant 1/250 de molécule d'hydrate de tricétohydrindène dans 10 cm³ d'eau chaude avec une solution contenant 1/250 de molécule d'urée substituée dans 1 à 2 cm³ d'eau. On porte au bain-marie pendant 30 minutes. La solution est éva-

porée ensuite dans une capsule. Quand il y a début de précipitation, on abandonne à la cristallisation. Les cristaux sont purifiés par redissolution dans l'eau.

Dans ces conditions, nous avons obtenu : avec la méthylurée, une combinaison cristallisée fondant à 230° (non corrigé) ;

Microdosage de l'azote (méthode de Kjeldahl)

$C_{10}H_{10}O_4N_2$: N théor. 11,06 N trouvé 11,73 11,94

avec la diméthylurée asymétrique une combinaison cristallisée fondant vers 260° en se décomposant ;

$C_{10}H_{12}O_4N_2$: N théor. 11,29 N trouvé 11,28 11,20

avec la monophénylurée une combinaison difficilement cristallisable fondant vers 105° en se décomposant ;

$C_{10}H_{11}O_4N_2$: N théor. 9,45 N trouvé 9,48 9,42

Tous ces corps sont très solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther.

Nous n'avons pas obtenu de combinaison avec les urées disubstituées symétriques.

Préparation des produits de condensation de l'alloxane avec des urées substituées. — Nous avons préparé l'alloxanylurée en suivant la technique indiquée par Biltz et Heyn (9) : simple mélange de solution aqueuses d'alloxane et d'urée en présence de traces de brome.

Le dosage de l'azote nous a permis de conclure que l'union se faisait bien molécule à molécule.

La condensation de l'alloxane avec la méthylurée et la diméthylurée symétrique a été effectuée également selon la même technique (9).

Nous avons pu, d'autre part, condenser l'alloxane et la diméthylurée asymétrique.

L'alloxanyl-diméthylurée asymétrique se prépare en dissolvant dans le minimum d'eau à 80° un mélange équimoléculaire des deux substituants ; on ajoute une trace de brome ; il se forme bientôt des cristaux incolores, transparents, orthorhombiques, tandis que nous avons constaté que le composé symétrique est monoclinique. Ce corps, chauffé, s'altère vers 150° en se colorant en rouge et fond en se décomposant vers 180-181°. Il est très soluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans la potasse N/10 et l'acide chlorhydrique N/10, insoluble dans l'éther.

Le dosage de l'azote correspond à une combinaison équimoléculaire.

$C_{10}H_{10}O_4N_2$: N calculé 24,3 N trouvé 24,1 24,0

L'alloxanyl-monophénylurée se prépare par dissolution de 1 g. de phénylurée dans très peu d'eau à 80° et 4 g. d'alloxane (excès) dans le minimum d'eau chaude, mélange des deux solutions et chauffage à 80-90° au bain-marie pendant 40 minutes. Par refroidis-

sement, il se dépose des cristaux incolores qu'on purifie par recristallisation. Le corps obtenu fond en se décomposant vers 180-185° (tube capillaire). Il est soluble dans l'eau, l'alcool, la soude et se dissocie facilement par la chaleur. L'instabilité de l'alloxanyl-phénylurée est d'ailleurs mise en évidence par l'étude de son spectre, comme nous le verrons plus loin.

Le dosage de l'azote a montré que la combinaison est équimoléculaire.

$C_{11}H_{10}O_2N_4$: N calculé 20,1 N trouvé 20,06

Préparation des composés barbituriques. — Ils ont été obtenus par les méthodes classiques :

acide nitroharbiturique	d'après	Holleman (21)
acide pseudourique	—	Baeyer (3)
uramil	—	Organic syntheses (29)
cyanacétylurée	} d'après	Traube (33)
aminodioxypyrimidine		
aminouramil		

Etude de l'absorption spectrophotographique dans l'ultra-violet.

Composés avec la ninhydrine (fig. 1). — La *ninhydrine*, en solution dans l'alcool à 95°, donne un spectre formé, d'une part de 3 bandes dont les maxima d'absorption, prononcés, sont situés respectivement vers 3620, 2470 et 2260 Å, et, d'autre part, d'une zone, comprise entre 8050 et 2700 Å, dans laquelle la courbe présente 3 bandes très fines et peu marquées.

Depuis le visible jusque vers 2240 Å, les spectres des *ninhydril-urée* et *-monométhylurée* sont sensiblement analogues au précédent, avec un léger effet bathochrome dû probablement à la présence de l'urée ; ce même effet entraîne la disparition de la dernière bande, dont on ne distingue plus que l'amorce ; de plus, les bandes fines se sont fondues en une bande nette, à maximum situé à 2920 Å.

Quant à la *ninhydril-monophénylurée*, son spectre est composé de 3 parties : une large bande d'absorption à maximum coïncidant avec celui de la ninhydrine à 2620 Å, une zone d'absorption irrégulière comprenant deux bandes fines diluées correspondant à la fois à celle de la ninhydrine et à celle de la monophénylurée, enfin, une zone de faible absorption, non sélective, se prolongeant dans l'extrême ultra-violet.

En résumé, les spectres des *ninhydril-urées*, analogues à celui de la ninhydrine, montrent bien que la structure de ces produits est celle de l'hydrate de tricétohydrindène chargé d'une chaîne latérale plus ou moins transparente.

Composés avec l'alloxane (fig. 3, 4, 5, 6). — L'absorption de l'*alloxane*, dans la région ultra-violet du spectre, a été étudiée en particulier par Hartley (17), Marchlewski et Wierzuchowska (27). Nous avons fait les spectres de ce corps en solution dans l'eau, l'alcool à 95°, le dioxane CIII N/10, OIIK N/10. Nous avons trouvé, comme Hartley, que la bande d'absorption située vers 2750 Å est très nette dans

l'alcool et l'acide chlorhydrique et qu'elle s'atténue dans l'eau et le dioxane; mais, tandis que Marchlewski et Wierzuchowska affir-

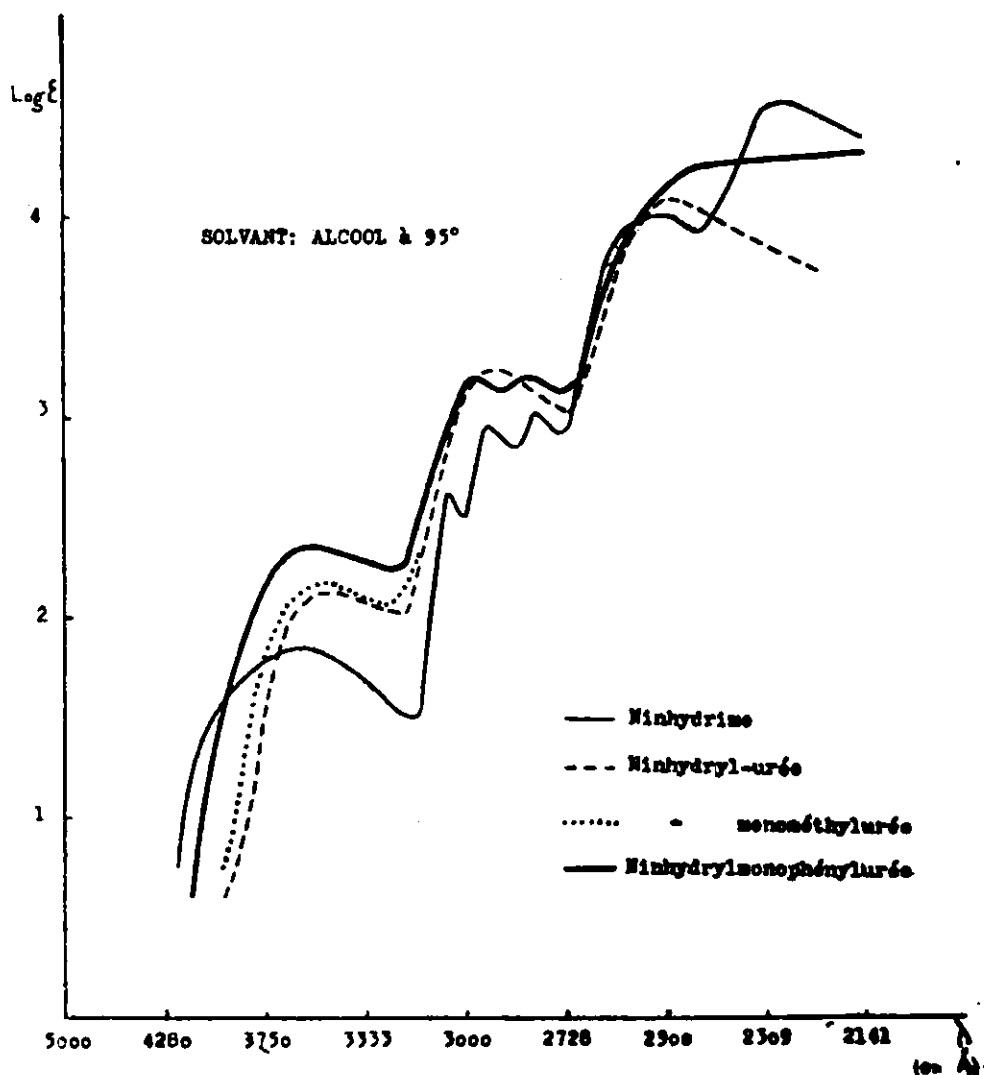


Fig. 1.

ment que cette bande disparaît complètement en solution alcaline, nous avons obtenu, dans ces conditions, une courbe présentant encore un minimum d'absorption dans la même région (fig. 2).

La courbe de l'*alloxanylurée* est sensiblement continue, que ce soit en solution alcoolique, aqueuse, potassique ou chlorhydrique, la variation du coefficient angulaire indiquant simplement que l'absorption n'est presque plus sélective vers les petites longueurs d'onde à partir de 2550 Å environ.

La solution aqueuse d'*alloxanyl-monométhylurée* donne un spectre analogue aux précédents, mais la solution potassique fournit un spectre comportant une bande nette vers 3750 Å, bande qui se retrouve dans les mêmes conditions pour l'*alloxanyl-monophénylurée*.

En remplaçant 2 H de l'urée par deux radicaux CH_3 , nous obtenons des spectres différents suivant que nous avons affaire aux *alloxanyl-diméthylurées symétrique ou asymétrique*.

Tandis que le dérivé *symétrique* a un spectre continu et régulier en solution alcoolique aqueuse ou alcaline, la région anguleuse de la courbe d'absorption étant simplement déportée de 2550 Å, dans

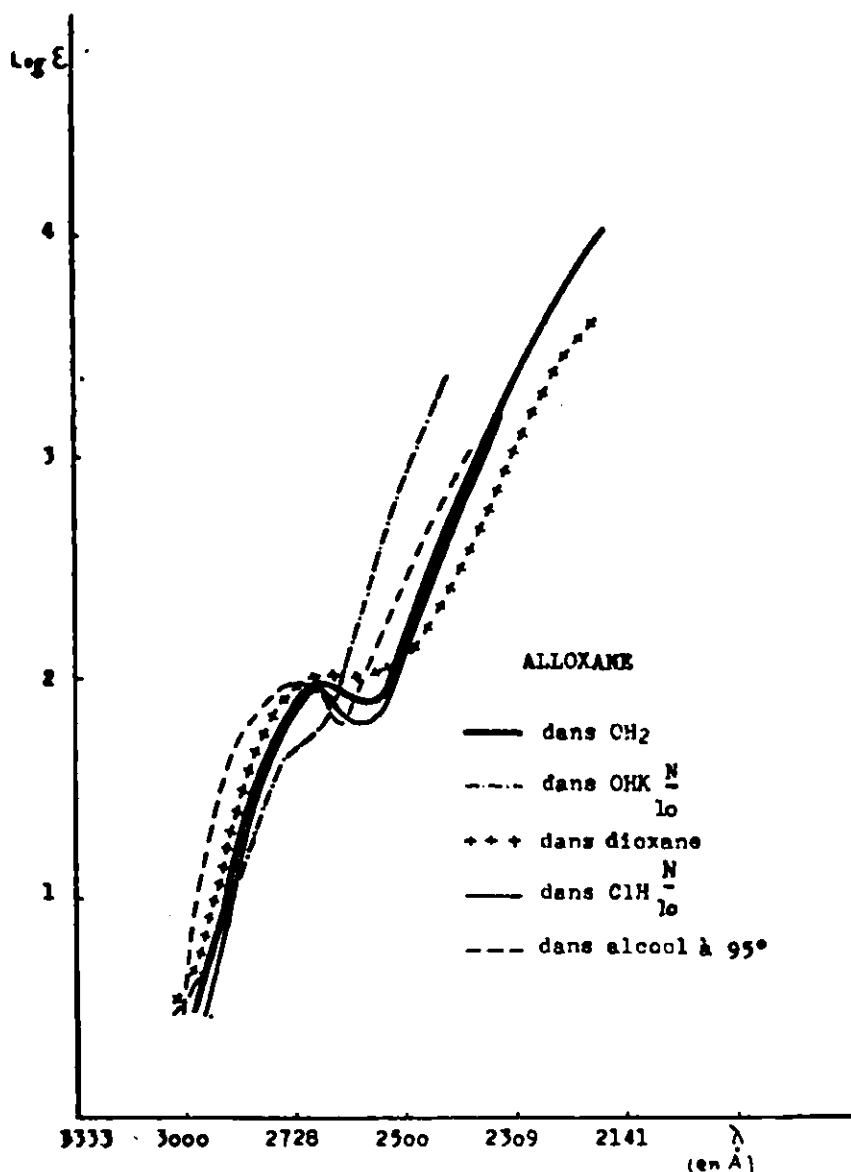


Fig. 2.

l'alcool et l'eau, à 2750 Å dans OHK N/10, le dérivé *asymétrique*, en solution aqueuse ou alcoolique, suit à peu près l'absorption de l'alloxane, la bande nette de ce dernier composé s'estompant simplement; par contre, en solution alcaline, le produit *asymétrique* donne une courbe absolument continue.

Nous avons voulu comparer ces spectres avec ceux de dérivés arylés de l'urée et de l'alloxanyl-phénylurée.

Le spectre de la *monophénylurée* n'avait été étudié que qualitativement par Asahina (2) qui n'avait pas décelé de bande d'absorption. Nous avons donc effectué les spectres de ce corps dans l'eau, l'alcool à 95°, l'éther, ClH N/10, OHK N/10.

Dans l'éther et l'alcool, le spectre présente 3 bandes d'absorption;

la première A, étroite mais accusée, a son maximum à 2850 Å : la seconde B, étalée vers les petites longueurs d'onde, et la troisième C symétrique, très prononcée, ont leurs maxima respectifs vers

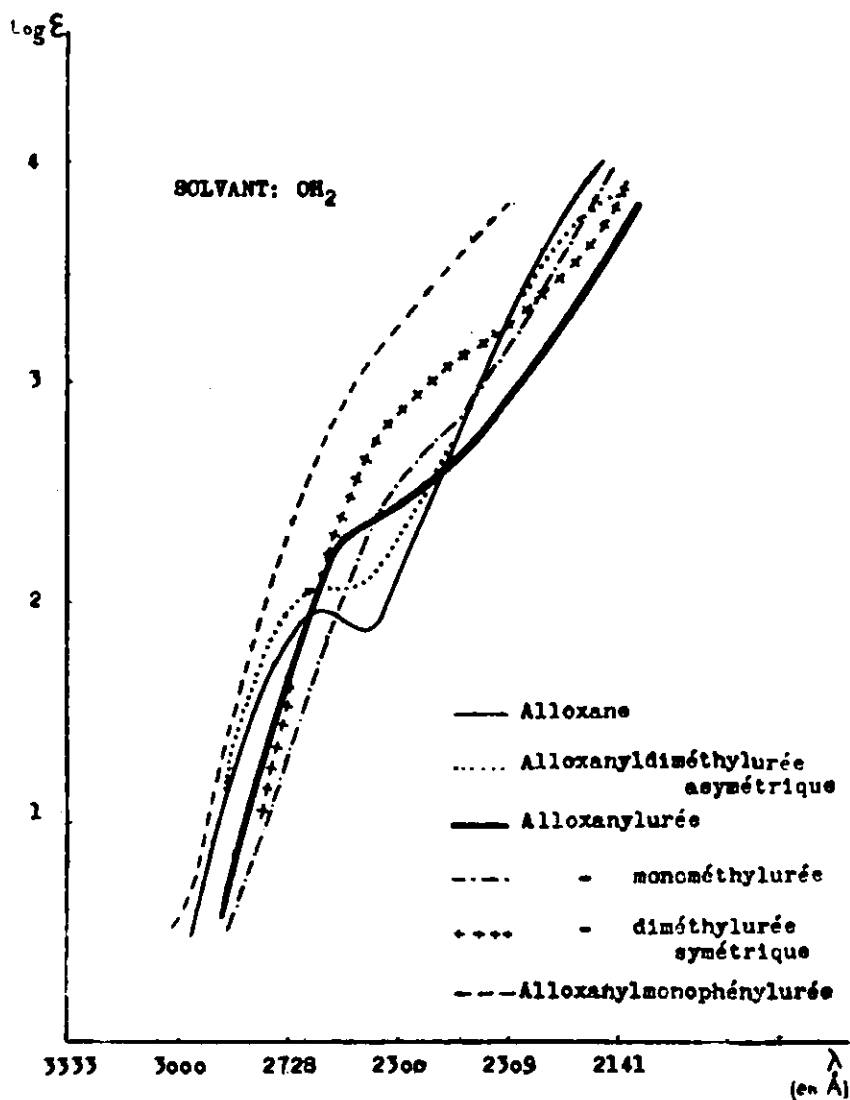


Fig. 3.

3060 Å et 2400 Å. Par contre, dans l'eau, CIH N/10 et OHK N/10, dans lesquels le produit est ionisé, la première bande A disparaît ; il ne reste plus que les deux autres, la bande B étant même très estompée en solution potassique. Dans tous les cas, la monophénylurée a une zone de transparence vers l'U.-V. lointain (fig. 7).

Le spectre de la *diphénylurée* a été effectué en solution dans le dioxane. Il présente une large bande d'absorption vers 2800 Å, redevenant transparent au-delà, comme le composé monoarylé (fig. 8).

Lorsqu'on condense la monophénylurée avec l'alloxane, les spectres obtenus en solution aqueuse, alcoolique ou chlorhydrique ne présentent pas d'absorption sélective et s'apparentent à ceux des composés alcoylés. Par contre, dans la potasse, le spectre de la monophénylurée réapparaît, comportant en plus, comme celui de

l'alloxanyl-monométhylurée, une large bande d'absorption vers le visible, avec maximum à 3750 Å, moins accusé que pour le composé alcoylé.

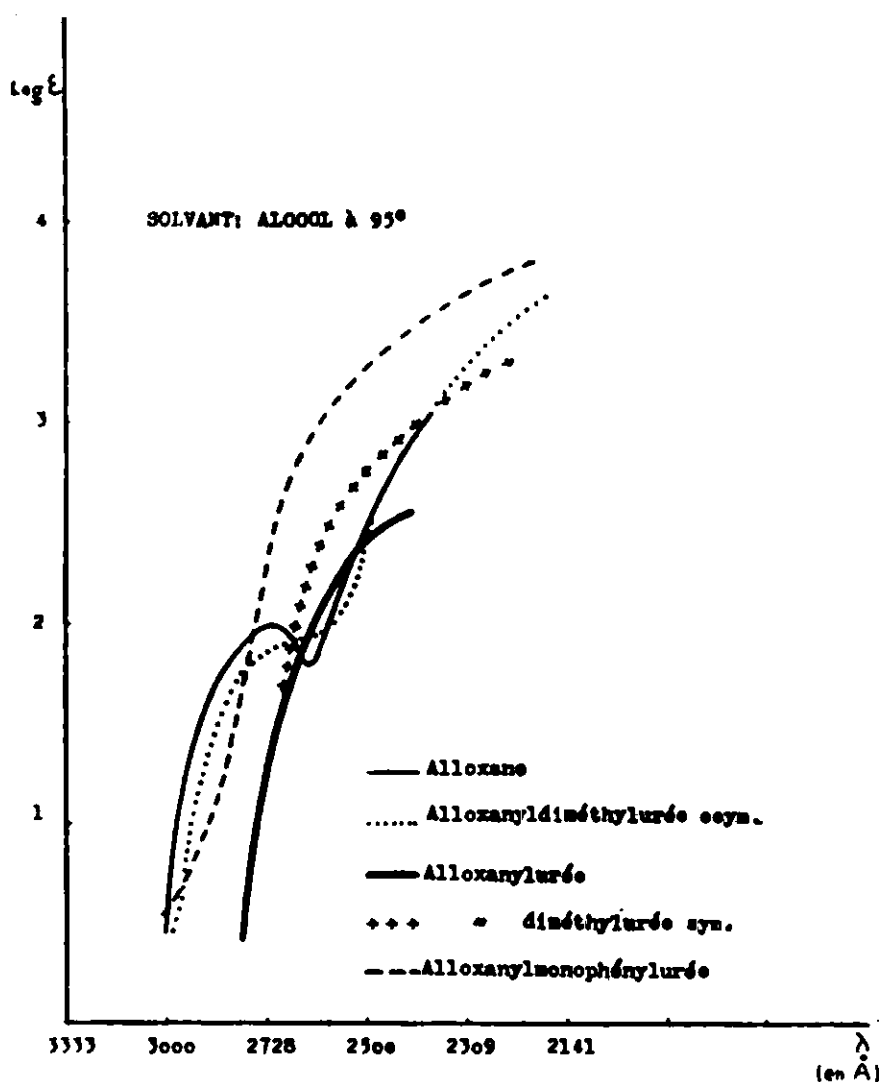
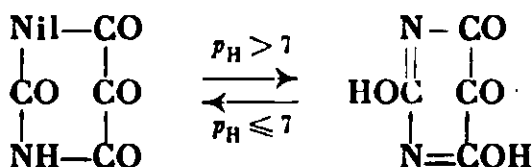


Fig. 4.

D'une manière générale, les spectres de l'alloxane et des alloxanylurées présentent les particularités suivantes :

1° Le remplacement de l'hydrogène des groupes $-NH_2$ de l'urée par un radical ou deux radicaux alcoylés ou acylés entraîne un effet hypsochrome ;

2° En solution aqueuse, alcoolique ou chlorhydrique ($p_H \leq 7$), ces composés donnent des courbes d'absorption qui présentent une allure continue, sauf l'alloxane et l'alloxanyl-diméthylurée asymétrique, qui ont une zone estompée d'absorption vers 2600 Å, due vraisemblablement à une prédominance de la forme cétonique pour ces deux derniers composés ;



3° En solutions potassiques ($p_H > 7$), le spectre de l'alloxanyl-di-méthylurée symétrique est nettement différent de ceux des autres composés, accusant une augmentation de l'absorption pour les

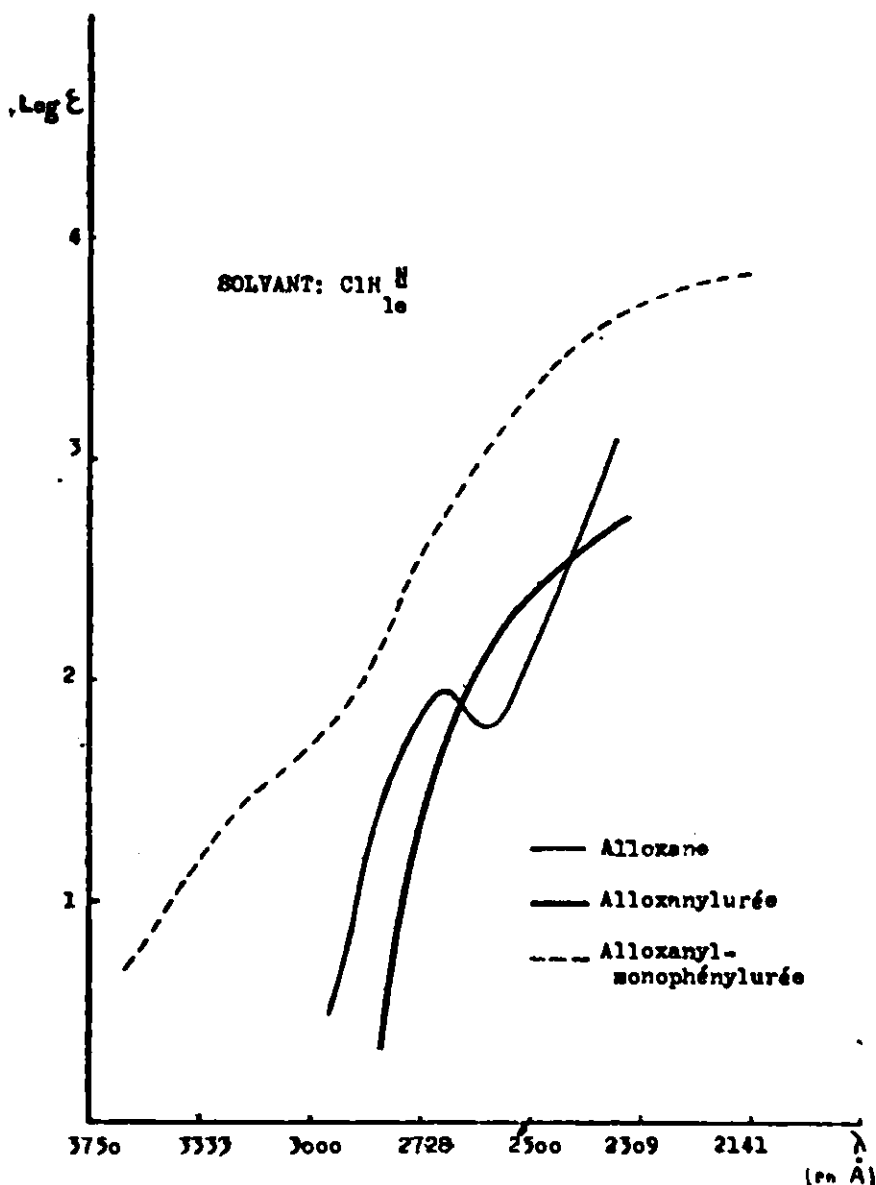
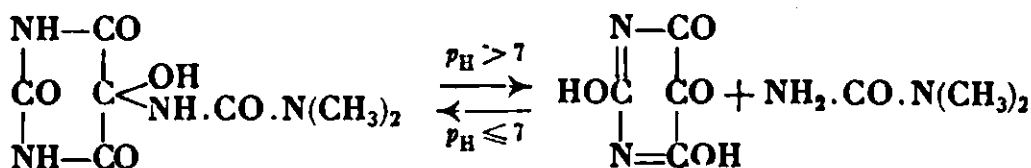


Fig. 5.

grandes longueurs d'onde ; ici, le dérivé asymétrique, peu stable, semble simplement être scindé en ses deux constituants ;



4° L'alloxanyl-monophénylurée, composé labile, se dissocie en solution potassique, fait mis en lumière par son spectre, qui est une superposition de ceux de l'alloxane et de la monophénylurée.

En corrélation avec cette étude, nous avons effectué les spectres de quelques composés barbituriques, parce qu'ils renferment le cycle de l'alloxane.

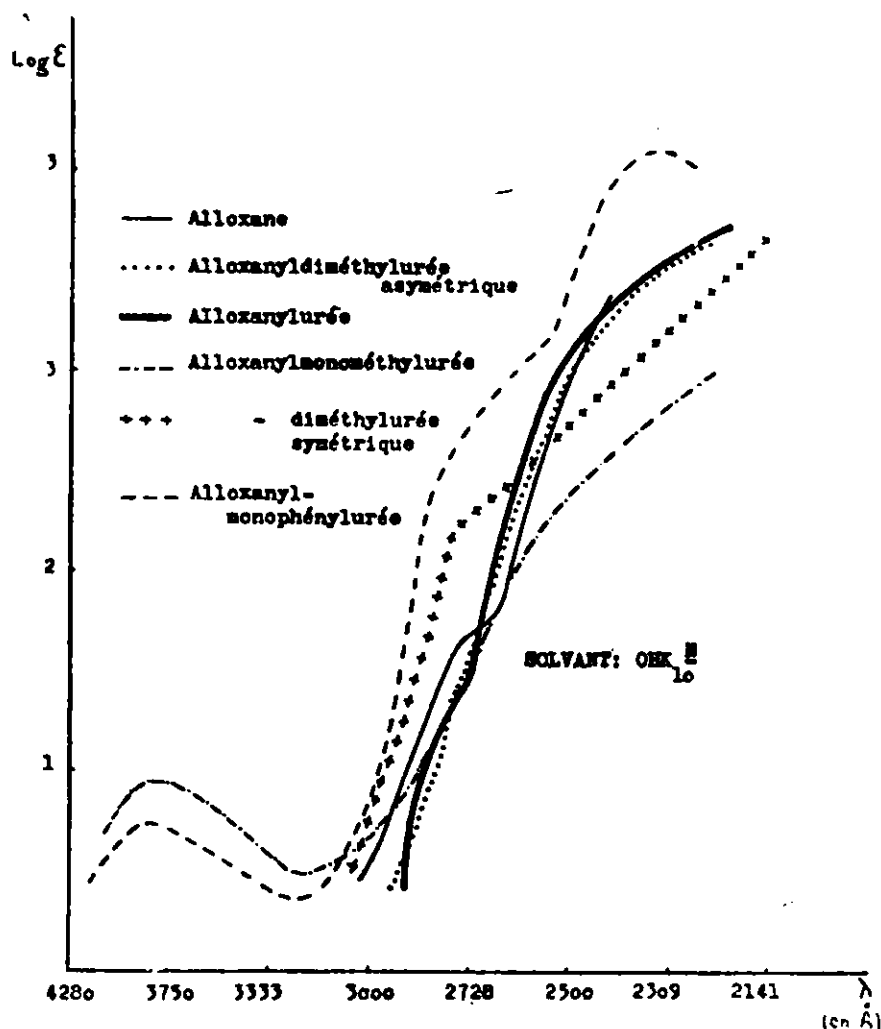


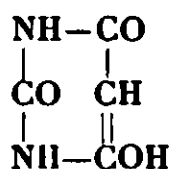
Fig. 6.

Composés barbituriques (fig. 9, 10). — C'est ainsi que, en accord avec Heyroth et Loofbourow (19), nous avons trouvé, pour l'acide barbiturique, une large bande d'absorption dont le maximum est situé à 2600 Å; nous avons de plus, décelé une autre bande très prononcée dont le maximum est situé à 3240 Å, et ceci que ce soit en solution aqueuse ou alcaline.

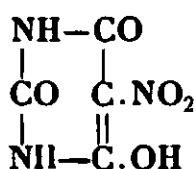
L'acide nitrobarbiturique a un spectre entièrement déporté vers le visible, avec un maximum d'absorption très marqué, à 3140 Å en solution aqueuse, à 3340 Å en solution alcaline. Une seconde bande se dessine vers les courtes longueurs d'onde.

Si dans l'acide barbiturique on remplace l'hydrogène du groupe CH, par un groupement urée, on obtient l'acide pseudo-urique; que la p_H soit neutre ou alcalin, la bande vers 2600 Å reste la même que pour l'acide barbiturique, mais l'absorption est augmentée vers les grandes longueurs d'onde, et l'on a une bande diffuse vers

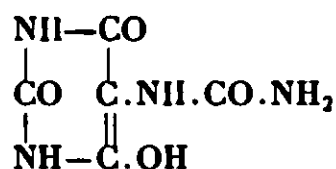
3500 Å. De plus, il y a une légère inflexion de la courbe vers 3100 Å lorsque ce corps se trouve en solution alcaline.



Acide barbiturique.



Acide nitro-barbiturique.



Acide pseudo-urique.

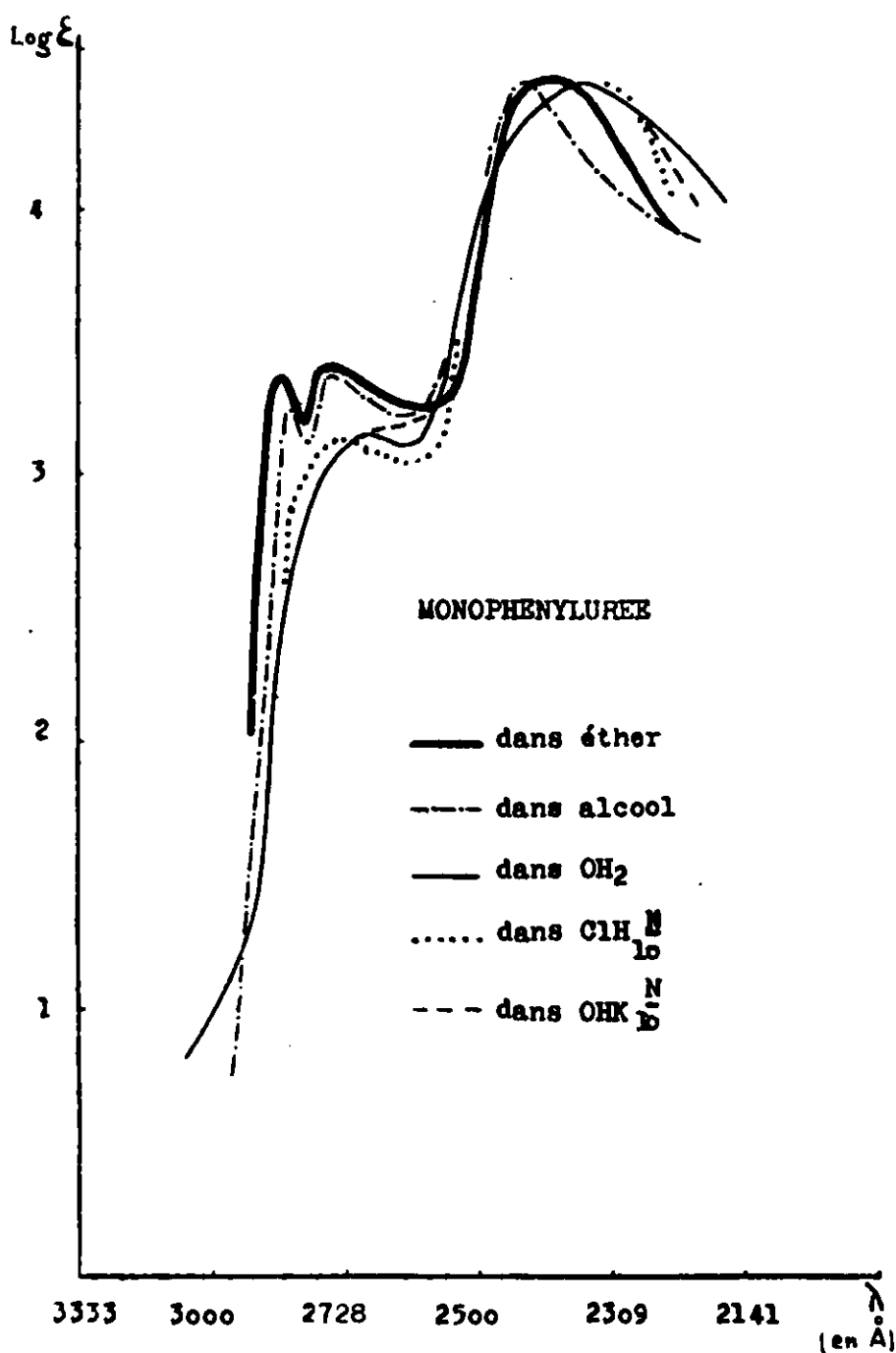
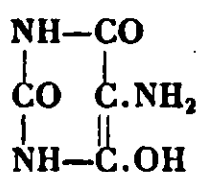


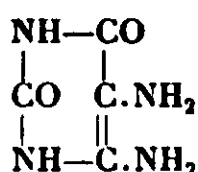
Fig. 7.

Si, toujours dans l'acide barbiturique, on remplace l'hydrogène du groupe CH par le radical $-NH_2$ pour avoir l'*uramil*, on obtient un spectre entièrement déporté vers les grandes longueurs d'onde, le maximum, très marqué, se trouvant cette fois à 2860 Å.

L'*amino-uramil*, étudié en pH neutre et alcalin, a donné un spectre dont la partie située vers les courtes longueurs d'onde coïncide avec celui de l'*uramil* en solution alcaline, le second radical NH_2 donnant naissance, vers le visible, à une seconde bande d'absorption, plus fine et moins marquée, surtout à $pH > 7$, et dont le maximum se trouve à 3630 Å (1).



Uramil.



Amino-uramil.

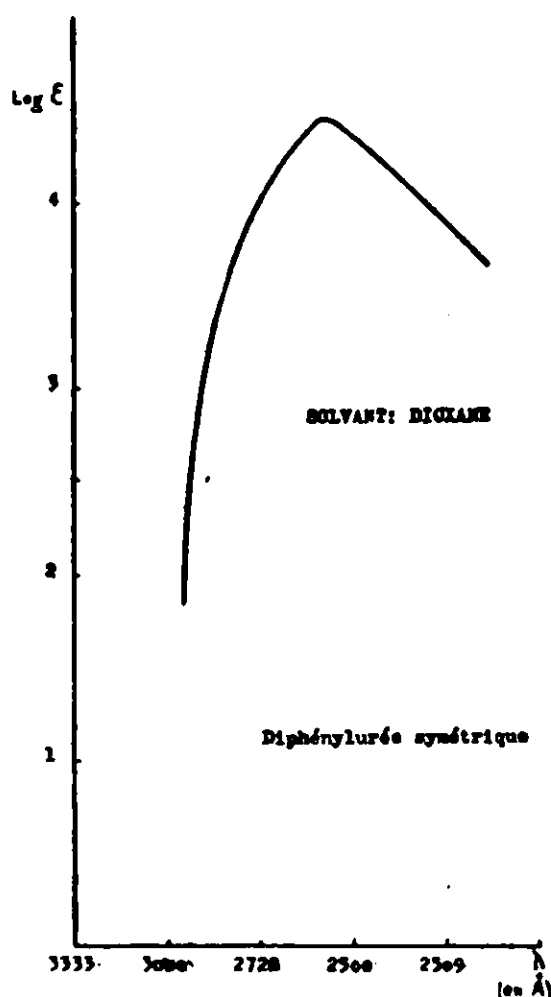
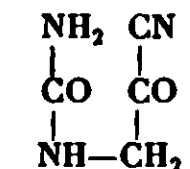


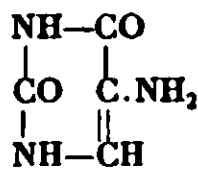
Fig. 8.

(1) Il est à noter que la solution aqueuse de sulfate d'amino-uramil a une fluorescence verte très prononcée en lumière ultra-violette.

Nous avons effectué de même les spectres des composés isomères *cyanacétylurée* et *amino-dioxyypyrimidine*.



Cyanacétylurée.



Amino-dioxyypyrimidine.

En solution aqueuse, le premier composé, étant à peine hydrolysé, ne présente pas d'absorption sélective : la bande vers 2600 Å est juste esquissée ; par contre, dans la potasse, il y a isomérisation partielle et le maximum à 2610 Å est bien visible.

La fermeture du cycle, avec l'apparition de la double liaison entre 2 C, a pour conséquence une très forte augmentation de l'absorption ; de plus, l'amino-dioxyypyrimidine pouvant être

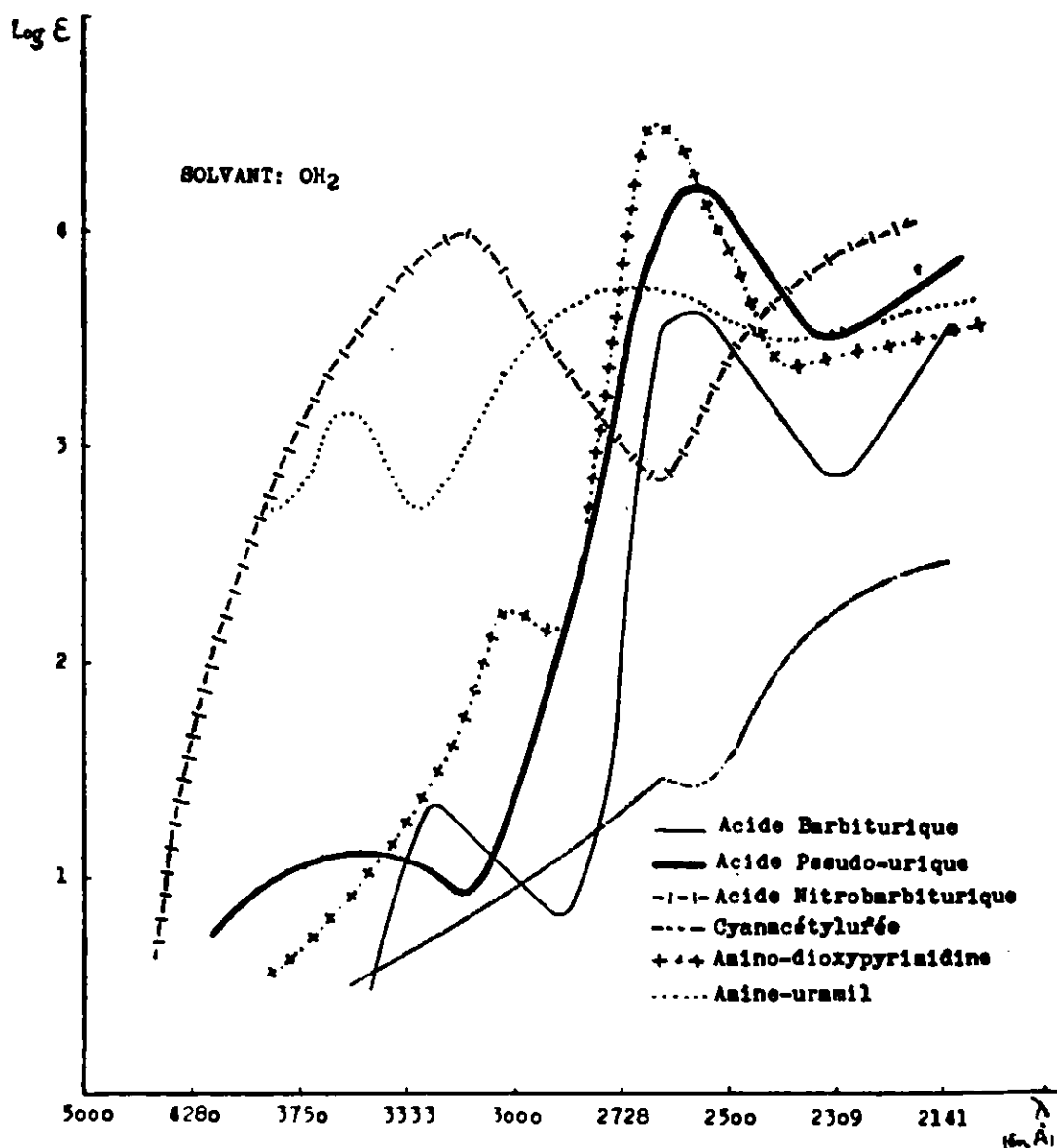


Fig. 9.

considérée comme acide amino-barbiturique, son spectre présente la bande d'absorption à maximum 2650 Å de l'acide barbiturique, et en outre, une diminution de transparence vers 3070 Å qui correspondrait à l'introduction du groupe NH₂.

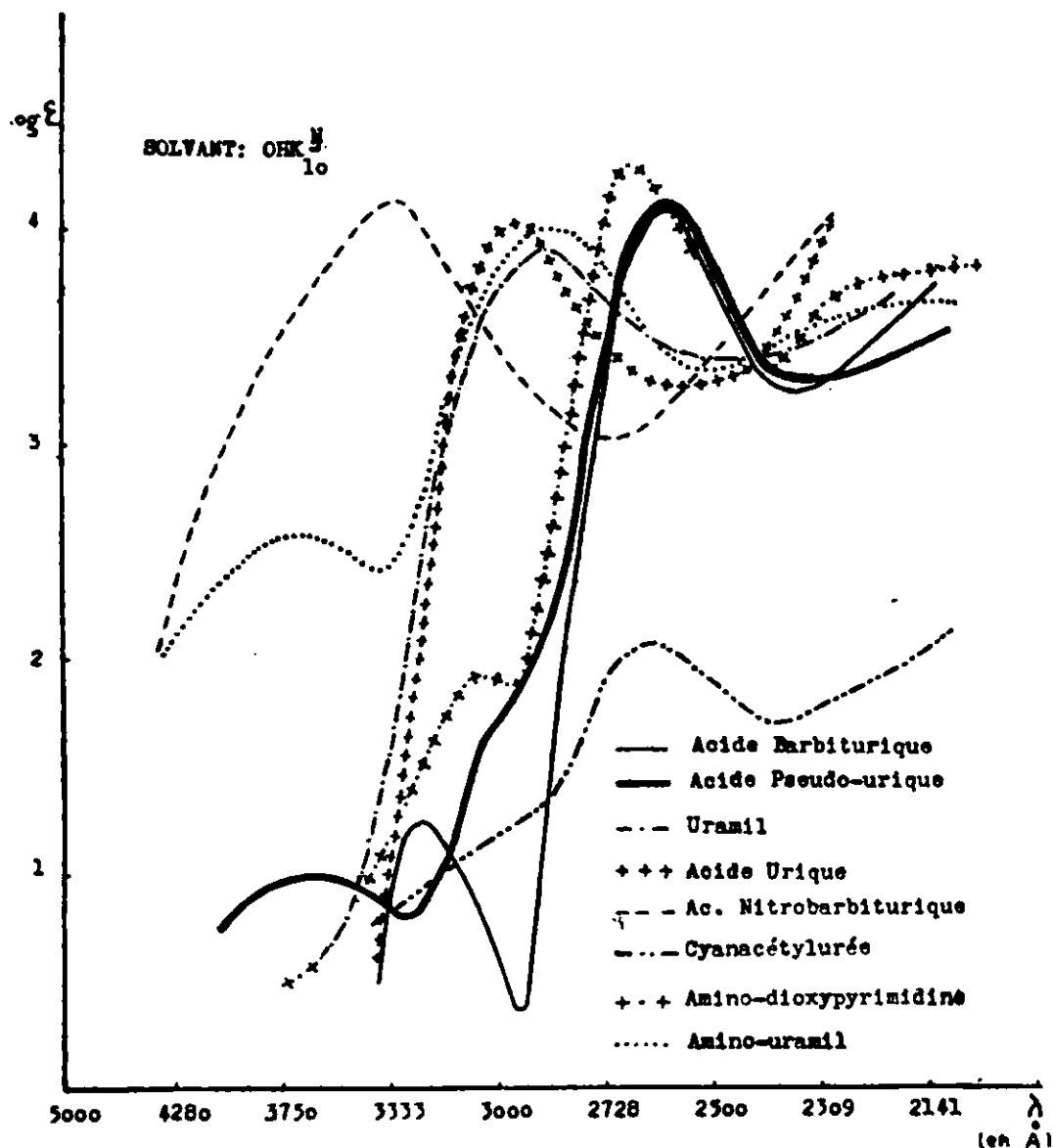


Fig. 10

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. ADRIANI, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1915, 35, 180.
- (2) T. ASAHINA *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1929, 4, 202.
- (3) A. BAYER, *Ann.*, 1863, 127, 4.
- (4) R. BEHREND, *Ann.*, 1904, 333, 141.
- (5) R. BEHREND et R. ZIEGER, *Ann.*, 1915, 410, 337.
- (6) E. BERGMANN et A. WEIZMANN, *Trans. Faraday Soc.* (7), 1938, 34, 783.
- (7) J. BERTRAND, Thèse doct. Univ. (Pharm.), Lille, 1938.
- (8) H. BILTZ, *Ber.*, 1910, 43, 1516; *Ann.*, 1921, 423, 292.
- (9) H. BILTZ et M. HEYN, *Ber.*, 1912, 45, 1677.
- (10) H. BILTZ et E. TOPP, *Ber.*, 1911, 44, 1511.

- (11) O. BROMBERG, *Ber.*, 1897, 30, 131.
- (12) M. CERNIGOI, *Ber.*, 1883, 16, 1133.
- (13) G. DE VITO, *Gazz. Chim. Italiana*, 1930, 60, 520 ; 1933, 63, 50, 119 ; *Ber.*, 1931, 64, 1320 ; *Monatsh.*, 1936, 69, 319.
- (14) W. J. DUNNIN et W. J. SHUTT, *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 479.
- (15) A. P. N. FRANCHIMONT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1883, 2, 122.
- (16) R. FURTH et O. BLÜH, *Z. Phys. Chem. A.*, 1923, 106, 341.
- (17) W. N. HAUTLEY, *J. Chem. Soc.*, t. 87, p. 1796.
- (18) S. B. HENDRICKS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 50, 2455.
- (19) F. F. HRYKOTH et J. R. LOOFBOUROW, *Phys. Rev.*, 1934, 45, 126.
- (20) A. W. HOFFMANN, *Ber.*, 1881, 14, 2725.
- (21) A. F. HOLLEMAN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1897, 16, 168.
- (22) A. HYND et M. G. MAC FARLANE, *Biochem J.*, 1926, 20, 1264.
- (23) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. Phys. Chem. B.*, 1937, 36, 72.
- (24) O. KÜRLINO, *Ber.*, 1891, 24, 4140.
- (25) J. LANOMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1920, 42, 284.
- (26) H. LUCHIER et COLLABORATEURS, *Ann.*, 1924, 438, 154, 169 ; 1925, 445, 35, 61, 77 ; 1927, 455, 139, 456, 192 ; *Z. physiol. Chem.*, 1927, 167, 163 ; 1928, 176, 43.
- (27) L. MARCHLEWSKI et J. WIERZUCHOWSKA, *Bull. Acad. Cracovie*, 1929, p. 65.
- (28) E. MULDER, *Ber.*, 1879, 6, 1012.
- (29) *Organic Syntheses*, New-York, 1932, 12, 84.
- (30) M. POLONOVSKI et F. MORKNO-MARTIN, *C. B. Soc. Biol.*, 1935, 119, 583.
- (31) H. RIVIER et J. BOREL, *Helv. Chim. Acta*, 1928, 11, 1219.
- (32) N. V. SIDGWICK, *The organic chemistry of nitrogen*, New edition, Oxford, 1937, p. 281.
- (33) W. TRAUBE, *Ber.*, 1900, 33, 3035.
- (34) W. WRITH, *Ber.*, 1876, 9, 820.
- (35) E. A. WEINER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 101, 2185 ; 1913, 103, 1010.
- (36) R. W. G. WYCKOFF, *Z. Krist.*, 1932, 81, 102.
- (37) R. W. G. WYCKOFF et R. B. COREY, *Z. Krist.*, 1933, 81, 386 ; 1934, 89, 462.

(Laboratoire de Chimie biologique.
Faculté de Médecine de Paris.)

N° 184. — Sur l'amino-2-butane, la di-sec.-butylamine, la n-butyl-sec.-butylamine et leur préparation à l'état optiquement actif ; par M^{lle} Andrée FLEURY-LARSONNEAU.

(23.5.1939.)

L'amino-2 butane a été préparé par hydrogénation sous pression de la méthyl-éthyl-cétone en présence d'ammoniac, avec le nickel divisé et le nickel Raney comme catalyseurs. Cette base a été dédoublée en ses isomères actifs au moyen des acides *d* et *l* tartriques et l'emploi d'acide racémique a permis de réduire la quantité d'acide *l* tartrique nécessaire à l'obtention de l'isomère gauche.

On a préparé la di-sec.-butylamine et la n-butyl-sec.-butylamine, à l'état racémique, puis à l'état actif, en employant le d-amino-2-butane.

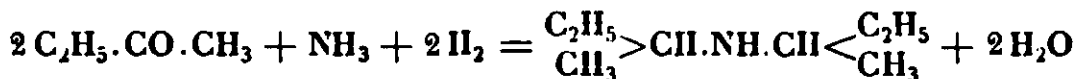
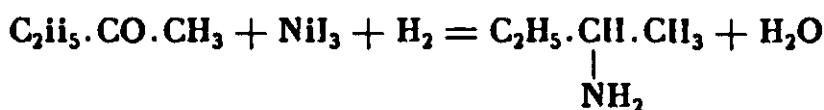
L'existence dans la nature de la base amine correspondant à l'alcool butylique secondaire, soit $\text{CH}_3\text{CH}_2.\text{CH}_2.(\text{NH}_2).\text{CH}_3$, a été signalée dès 1869 par Hofmann (1).

Dans l'essence de cochlearia, Hofmann parvint à reconnaître le sénévol d'une amine de la série butylique, qu'il précisa en 1874 être le sénévol de l'amine butylique secondaire (2). Il réalisa la synthèse de l'essence de cochlearia inactive en partant de l'iodure de butyle secondaire obtenu par action de l'acide iodhydrique concentré sur l'érythrite.

En 1899, Gadamer montra que l'activité optique de l'huile de cochlearia n'était pas détruite par distillation (3), et en 1901 il enisola une amine active (4).

D'autre part, Thomé (5), en 1903, réussissait à séparer l'amine butylique secondaire en ses composants actifs au moyen des acides tartriques droit et gauche et à préparer, à partir de l'isomère droit, l'essence de moutarde artificielle (*).

L'amine butylique secondaire ou butyl (sec.) amine se prépare habituellement par hydrogénation au sodium de la cétoxime correspondant à la méthyl-éthyl-cétone; il nous a paru plus commode de suivre la méthode de Mignonac (6), mais en opérant sous pression. Cette méthode consiste à hydrogéner la cétone en présence d'ammoniac dissous dans l'alcool, au moyen du nickel divisé. Il se forme à la fois l'amine primaire et l'amine secondaire :



Nous avons utilisé du nickel divisé sur ponce et du nickel Raney. Dans les deux cas, l'hydrogénation se fait facilement à des pressions variant de 20 à 30 kg, entre 60 et 120°, avec un avantage sérieux en ce qui concerne la durée pour le nickel Raney. Le rendement (80 0/0) ne semble pas être affecté par le choix du catalyseur.

Nous avons dédoublé l'amine butylique secondaire en ses isomères actifs au moyen de l'acide tartrique, comme l'avait fait Thomé en 1903, mais en apportant une modification dans l'obtention de l'isomère gauche.

En effet, la méthode de Thomé qui, pour l'obtention de l'isomère gauche, consiste à séparer le bi-d-tartrate de l'amine extraite des eaux-mères provenant de la préparation de l'isomère droit, nécessite l'emploi d'une assez grande quantité d'acide tartrique gauche et devient, de ce fait, assez coûteuse.

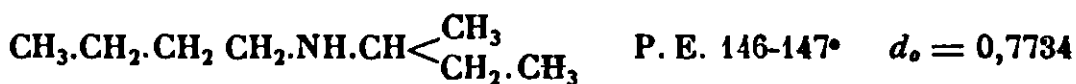
Nous avons donc cherché, dans la mesure du possible, à effectuer le dédoublement de l'amine des eaux mères, au moyen d'acide tartrique racémique, mais partant de - 2°,8 nous n'avons pu dépasser - 5°, tandis que le pouvoir rotatoire de l'amine droite est + 7°,4. Il a fallu terminer le dédoublement au moyen d'acide tartrique gauche, mais cette méthode nous a permis de réduire de plus de

(*) Par butyl-(sec.)- ou (sec.)-butyl, nous entendons le radical $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot$.

la moitié la quantité d'acide tartrique gauche à employer pour avoir un dédoublement complet.

Nous avons dit que l'hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone, en présence d'ammoniac, avec le Ni divisé ou le Ni Raney comme catalyseur, a fourni, à côté de l'amine butylique secondaire, ou butyl (sec.) amine, une petite quantité d'une base secondaire, la di-butyl (sec.)-amine. P. E. : 132-133°. Cette amine avait été obtenue par Skita et Keil (7) comme produit principal à côté du méthyl-éthyl-carbinol, au cours de l'hydrogénation de méthyl-éthyl-cétone en présence d'une solution aqueuse ammoniacale et avec le platine colloïdal comme catalyseur.

Nous avons préparé suivant la méthode d'Hofmann, les deux amines suivantes :



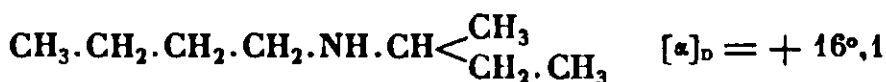
en faisant agir respectivement le bromo-1 butane et le bromo-2 butane sur l'amine butylique secondaire.

La di-butyl (sec.)-amine ainsi préparée s'identifie bien au produit obtenu par Skita et Keil au cours de l'hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone et par nous-mêmes avec le nickel.

Nous avons préparé les chlorhydrates et les picrates de ces deux amines.

Nous avons cherché ensuite à en obtenir synthétiquement les isomères actifs. Pour cela, nous avons essayé d'employer le bromure de butyle secondaire actif, obtenu en faisant barboter à froid du gaz bromhydrique dans le mélange d'alcool propylique et d'alcool butylique secondaire actif fourni par l'industrie, et en séparant par fractionnement les bromures de propyle et butyle secondaire actif ainsi obtenus. Cette méthode ne nous a pas donné de résultats, le bromure de butyle secondaire actif se racémisant par chauffage ultérieur en présence de la base amine.

Par contre, en faisant agir l'amine butylique secondaire $[\alpha]_D + 7^\circ,4$ respectivement sur le bromo-1 butane et le bromo-2 butane, nous avons pu obtenir les deux amines secondaires à l'état actif.



En ce qui concerne l'amine $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{NH}.\text{CH}(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{CH}_3$, la présence de deux carbones asymétriques et d'un plan de symétrie nous fait prévoir la possibilité d'existence d'un isomère gauche, d'un isomère droit et d'un inactif par nature.

Nous nous réservons dans un prochain travail l'étude de l'obtention de ces différents isomères.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparation de la base amine à partir de la méthyl-éthyl-cétone. — L'hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone a été effectuée dans un autoclave basculant, à chauffage électrique, d'un modèle construit par les Etablissements Poulenc, de capacité de 1 litre, à revêtement intérieur en acier inoxydable. L'appareil est construit pour supporter des pressions de 200 kg. que nous n'avons pas eu, d'ailleurs, à utiliser au cours de notre travail. Les variations de pression peuvent être suivies au moyen d'un manomètre fixé sur le couvercle de l'appareil, tandis que la température se lit sur un thermomètre à gaine plongeante.

Nous avons employé une solution à 100/0 d'ammoniac dans l'alcool méthylique, la quantité d'ammoniac étant calculée de façon à être en léger excès sur la quantité théoriquement nécessaire à la formation de l'imine $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{NH})\text{CH}_3$ correspondant à la méthyl-éthyl-cétone et que l'on suppose se former transitoirement.

On a fait deux séries d'essais, les premiers avec, comme catalyseur, du nickel divisé sur ponce, les seconds avec du nickel Raney. Chaque essai a porté sur 80 g. de méthyl-éthyl-cétone et 200 g. de solution ammoniacale à 100/0. La quantité de catalyseur correspondait à chaque opération à 10 g. de nickel.

On introduit rapidement dans l'autoclave, la cétone, la solution ammoniacale et le catalyseur, puis, après fermeture de l'appareil, on enlève l'air par un coup de trompe, et on introduit de l'hydrogène jusqu'à une pression de 25 kg. environ. On règle la température au cours de l'opération afin d'assurer une absorption à peu près régulière. Cette absorption débute vers 60° et se termine en général aux environs de 120°. On chauffe donc avec précaution jusqu'à 60°, puis on cesse le chauffage et on observe que la température intérieure poursuit son ascension jusqu'à 90° environ. On a toujours été obligé de chauffer à nouveau pour terminer l'opération.

Il est nécessaire de recharger au moins une fois l'appareil en hydrogène au cours de l'opération.

Voici les pressions et les températures notées au cours des opérations.

Ni ordinaire			Ni Raney		
Durée	Pression	Température	Durée	Pression	Température
0 minute	23 kgs	25°	0 minute	30 kgs	30°
10 —	29 —	70°	10 —	29 —	68°
20 —	24 —	90°	17 —	9 —	90°
40 —	18 —	94°			
60 —	12 —	100°			
Recharge de l'appareil			Recharge de l'appareil		
17 minutes			17 minutes	30 kgs	90°
27 —			27 —	12 —	100°
37 —			37 —	9 —	110°
47 —			47 —	7 —	120°
60 minutes	34 kgs	100°			
80 —	26 —	110°			
140 —	12 —	128°			
150 —	11 —	130°			
160 —	12 —	140°			

L'opération qui demande au moins 2 heures 30 dans les meil-

lenres conditions, lorsqu'on emploie le nickel réduit ordinaire peut être effectuée en 45 minutes avec le nickel Raney.

Ayant eu à préparer une assez grande quantité de la base amine butylique secondaire, j'ai essayé de me servir à nouveau du même catalyseur (Ni Raney), en vidangeant incomplètement l'appareil, mais déjà à la deuxième opération la vitesse d'absorption de l'hydrogène est considérablement réduite et l'emploi du Ni Raney ne comporte plus de grands avantages sur celui du nickel ordinaire.

Traitement du produit d'hydrogénation. — On fait bouillir doucement à reflux le mélange obtenu pendant 5 à 6 heures afin de le débarrasser des restes d'ammoniac. On fait barboter l'ammoniac dégagé dans de l'acide chlorhydrique dilué et on recueille en même temps une petite quantité de mono sec-butyl (sec.)-amine entraînée. On sépare le chlorhydrate d'amine du chlorhydrate d'ammonium par cristallisation fractionnée dans l'alcool. On a réussi, ainsi, à en recueillir environ 5 g., 4 par opération.

On neutralise alors par l'acide chlorhydrique le mélange résiduel d'amine, d'alcool méthylique et de méthyl-éthyl-cétone. Après avoir chassé l'alcool et la cétone, on distille sur de la lessive de soude. On obtient d'abord, de 65° à 95° une solution aqueuse de monobutylamine, puis, en rajoutant de l'eau dans le ballon, on entraîne 5 g. d'une huile non miscible à l'eau.

La solution aqueuse, redistillée sur de la soude caustique a donné de la sec-butyl amine P. E. 66°. L'huile redistillée donne un liquide de P. E. 132-134 qui est la di-butyl (sec.)-amine.

On a obtenu en tout 54 g. de sec-butyl-amine et 5,4 g. de di-sec-butyl-amine. Le rendement de l'hydrogénation est donc de 80 0/0 environ.

Dédoublément de la base primaire $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{NH}_2).\text{CH}_3$

Obtention de l'isomère droit. — A 48 g d'amine étendue de 50 cm³ d'eau, on ajoute par petites portions et en refroidissant, une solution aqueuse à 30 0/0 d'acide tartrique droit, jusqu'à neutralité au tournesol. On ajoute ensuite une nouvelle quantité d'acide tartrique égale la première de façon à former le bitartrate. On porte au B.-M. et laisse évaporer jusqu'au poids de 265 g.

Par refroidissement on obtient au bout de six heures une récolte abondante d'aiguilles prismatiques incolores : 125 g. et des eaux-mères qui, après concentration, donnent des aiguilles feutrées.

On a effectué deux nouvelles cristallisations fractionnées sur les 125 g de bitartrate obtenus en premier lieu, la première fois, en les dissolvant dans 160 cm³ d'eau chaude : récolte 85 g. de bitartrate, puis dans 80 cm³ d'eau chaude : récolte 52 g. La dernière cristallisation se fait en aiguilles dures et brillantes.

Décomposition du bi-d-tartrate de butyl (sec)-amine pour en extraire l'amine active. — On a dissous les 52 g. de d-bitartrate de di-butyl (sec)-amine dans l'eau, puis on introduit la solution dans un ballon à distiller, et on ajoute de la lessive de soude. En chauffant doucement, on décompose le bitartrate et on distille un mélange d'amine

et d'eau. On redistille ce mélange sur de la soude caustique et on obtient 15 g. de *d*-butyl (sec.)-amine ayant $[\alpha]_D = + 7^{\circ},4$ en solution aqueuse à 25-30 0/0.

Obtention de l'isomère gauche. — On a utilisé les eaux-mères du bi-*d*-tartrate de butyl (sec.)-amine ayant servi à la préparation du *d*-bitartrate de *d*-butyl (sec.)-amine. L'amine extraite de ces eaux-mère présentait un pouvoir rotatoire de $- 2^{\circ},8$. On a neutralisé exactement 50 g. de cette amine par l'acide racémique, puis on en a préparé le racémate acide.

On a ainsi en solution 154 g. d'un mélange de *d* et de *l* tartrates acides de *l*-sec-butyl-amine et de *d*-butyl (sec.)-amine, les sels de *l*-sec-butyl-amine étant en excès. On a évaporé jusqu'à un poids de 300 g. et on a obtenu 100 g. de cristaux.

Cette première fraction redissoute dans 120 g. d'eau chaude a donné 61 g. de cristaux et des eaux-mères I; les 64 g. recristallisés ont donné 39 g. de cristaux *a* et des eaux-mères II.

Les eaux-mères I et II, concentrées convenablement ont formé respectivement 39 et 30 g. de cristaux *b* qui, après deux cristallisations amorcées avec les cristaux *a* ont donné 25 g. de cristaux *c* semblables aux cristaux *a*.

Les cristaux *a* et *c* ont fourni une amine ayant $[\alpha]_D = - 5^{\circ},0$, donc ayant encore besoin d'être purifiée pour être amenée au pouvoir rotatoire maximum. On s'est alors servi d'acide tartrique gauche.

On a neutralisé 12 g. de (sec.)-butyl-amine $- 5^{\circ},0$, par une solution à 20 0/0 d'acide *l*-tartrique, puis on en a préparé le bitartrate. On a évaporé jusqu'à un poids total de 75 g. et on a recueilli 25 g. de cristaux fins, durs et brillants.

Ces cristaux ont fourni par décomposition 8 g. de *l*-(sec.)-butyl-amine P. R. $- 7^{\circ},1$.

Préparation de la di-(sec.)-butyl-amine.

On chauffe pendant 15 heures environ 18 g. de 2-bromo-butane et 10 g. d'amine butylique secondaire racémique en présence de 15 g. d'alcool éthylique absolu. On neutralise alors par l'acide sulfurique et on chasse l'alcool et le bromo butane n'ayant pas réagi.

On décompose les sulfates de di-(sec.)-butyl-amine et de (sec.)-butyl-amine ainsi formés par la lessive de soude et on extrait à l'éther. Après avoir lavé et séché soigneusement la couche étherée, on chasse l'éther et on distille ensuite la (sec.)-butyl-amine n'ayant pas réagi, puis 12 g. d'une huile incolore à faible odeur de P. E. 132°-133°.

Préparation de la (n)-butyl (sec.)-butyl-amine.

La préparation a été effectuée de façon identique à celle de la di-(sec.)-butyl-amine, mais le temps de chauffage nécessaire est dans ce cas réduit à 4 heures, l'empêchement stérique étant bien moindre.

Après avoir distillé l'amine cherchée de P. E. 146°-148°, on a

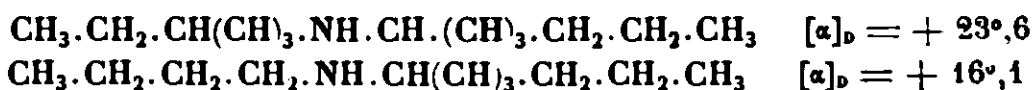
trouvé dans les résidus 2 g. d'une huile pouvant être distillée sous vide P. E. 97°-99°, incolore, d'odeur assez agréable et que l'on présume être l'amine trisubstituée.

La di-(sec.)-butyl-amine donne un chlorhydrate recristallisant dans l'alcool en cristaux blancs de P. F. mal défini. Son picrate, recristallisé dans l'alcool aqueux, a fourni des cristaux jaunes de P. F. 65°.

La (n)-butyl (sec.)-butyl-amine a donné de même un chlorhydrate en cristaux blancs et un picrate de P. F. 105°.

Préparation des amines actives par synthèse.

On les a préparées de même façon que les amines racémiques mais en employant l'amine secondaire butylique active, P. R. + 7°, 4. On a obtenu avec le liquide, sans solvant :



Les chiffres relatifs à la première amine s'appliquent naturellement au mélange d'inactif par nature d'amine active le bromo-2 butane ayant été pris sous la forme racémique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 1869, 2, 102.
- (2) A. W. HOFMANN, *Ber.*, 1874, 7, 508.
- (3) J. GADAMER, *Arch. der. Pharm.*, 1899, 237, 93.
- (4) J. GADAMER, *Arch. der. Pharm.*, 1901, 239, 283.
- (5) L. G. THOMÉ, *Ber.*, 1903, 36 (1) 582.
- (6) G. MIGNONAC, *C. R.*, 1921, 172, 223.
- (7) A. SKITA et F. KBIL, *Ber.*, 1928, 61, 1452.

(Collège de France. Laboratoire de Chimie Organique).

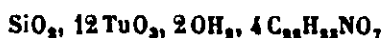
N° 185. — Sur le reineckate et le silicotungstate de narcotine et contribution au dosage de cet alcaloïde; par P. DUQUÉNOIS et M. ELLERT.

(23.5.1939.)

Deux sels insolubles de narcotinc, le reineckate et le silicotungstate n'avaient pas encore été analysés et leur constitution était douteuse. Le reineckate répond à la formule :



et le silicotungstate à la formule :



Ce dernier est hydraté quand il a été précipité à froid. Le présent travail a encore pour but d'envisager les conditions dans lesquelles

ces deux sels insolubles peuvent servir au dosage pondéral de la narcotine : l'acide silicotungstique offre une sécurité et une précision remarquables.

La majorité des réactifs généraux d'alcaloïdes précipitent la narcotine. Le tauin cependant ne produit qu'un trouble, soluble dans un excès de réactif. La narcotine partage cette propriété avec la morphine. Parmi les réactifs qui peuvent servir à sa détermination quantitative le sel de Reinecke et le réactif de G. Bertrand ont été peu utilisés.

Reineckate de narcotine.

L'un de nous (1) a précisé récemment, en collaboration avec M^{lle} Faller, les conditions d'emploi du sel de Reinecke pour doser les alcaloïdes. Un essai satisfaisant avec le chlorhydrate de narcotine, un autre avec le méconate double de morphine et de narcotine établissaient déjà l'insolubilité dans l'eau à 0° du reineckate de narcotine. Nous avons continué cette étude.

a) *Préparation.* — Une solution aqueuse de chlorhydrate de narcotine est additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et d'un excès de solution aqueuse, récente et saturée de sel de Reinecke. Après agitation on abandonne quelques heures à la glacière. Le précipité est recueilli sur un litre de verre, lavé à l'eau glacée, puis avec une petite quantité d'oxyde d'éthyle. Il est séché au dessiccateur jusqu'à poids constant,

b) *Propriétés physiques.* — C'est une poudre rose amorphe, qui se décompose avant de fondre. La solubilité dans l'eau à + 3° C est de 0,003 g. et à 20° de 0,02 g. pour 100 cm³. Elle est un peu supérieure dans l'eau chargée de 1 0/0 d'acide chlorhydrique. La solubilité dans l'alcool éthylique à 95° est grande et atteint 3,4 g. pour 100 cm³ à 20° C. Le reineckate de narcotine est très soluble dans l'acétone et insoluble dans l'oxyde d'éthyle.

c) *Analyse.* — Le produit séché au dessiccateur supporte le séjour à l'étuve à 105° sans décomposition. Nous avons ainsi déterminé s'il contenait de l'eau de cristallisation. Le produit n'a pas perdu de poids ; il est par conséquent anhydre.

Nous avons dosé l'azote par la méthode de Kjeldahl et le chrome, après calcination, par pesée de O₃Cr₂. Les résultats sont comparés à la formule I :



N	Calculé 13,40	Trouvé 13,3	O ₃ Cr ₂	Calculé 10,39	Trouvé 10,28
---	---------------	-------------	--------------------------------	---------------	--------------

Dosage de la narcotine par pesée du reineckate précipité.

L'insolubilité quasi complète du reineckate de narcotine permet-elle un dosage de cet alcaloïde dans un de ses sels en solution ? Pour nous en rendre compte, nous avons expérimenté avec du chlorhydrate de narcotine pur, contenant une molécule d'eau, de

crystallisation, et nous l'avons précipité par le sel de Reinecke ; le précipité est recueilli sur filtre d'Iéna 1 G 4.

Prise d'essai 0,100 de chlorhydrate, soit 0,0685 de base.
 Poids du précipité :
 Calculé pour la formule I : 0,1566 trouvé : 0,1516
 Erreur relative — 1,3 pour 100.

Nous avons répété l'expérience en parlant de narcotine base, dissoute à la faveur de quelques gouttes d'acide chlorhydrique. L'erreur relative a été au maximum de — 4 0/0.

Deux causes d'erreur ont été reconnues. L'une provient du filtre en verre fritté qui laisse passer une légère fraction du précipité lorsqu'il n'est plus neuf. Il est donc nécessaire d'employer un filtre à grain serré. L'autre est due à la très légère solubilité du reineckate dans l'eau, même à la température de la glacière.

Il résulte de l'analyse du précipité et du poids de précipité obtenu à partir d'une quantité déterminée de base, que le reineckate de narcotine répond à la formule I ci-dessus.

Le dosage de la narcotine à l'état de reineckate est possible à condition d'utiliser un filtre à grain serré et d'employer un terme correctif tenant compte de la solubilité du précipité dans l'eau froide, soit 0,003 g. pour 100 cm³.

Silicotungstate de narcotine.

La méthode générale de G. Bertrand (2) donne d'excellents résultats avec beaucoup d'alcaloïdes. Elle a été appliquée en 1920 au dosage de la narcotine par Heiduschka et Wolff (3). Les auteurs avaient étudié simultanément la colchicine, la strychnine, la brucine, la vératrine, dont les silicotungstates auraient une formule différente de celle établie dans le cas général par Bertrand. Elle serait : $\text{SiO}_2, 12 \text{ TuO}_3, 2 \text{ OII}_2, 3 \text{ alcaloïdes}, x \text{ OII}_2$.

Les précipités de silicotungstates de narcotine et de papavérine auraient une teneur plus faible en acide silicotungstique que ne l'indique cette dernière formule. A l'appui de leur affirmation les auteurs n'ont pas fourni d'analyse et n'ont pas établi la constitution exacte du silicotungstate de narcotine.

Quelques années plus tard, leurs résultats ont été infirmés par Kljatschkina et Strugadski (4) en ce qui concerne la brucine, et par Stuber et Kljatschkina (5) en ce qui concerne la strychnine.

Ces contradictions nous ont incités à reprendre l'étude du silicotungstate de narcotine. Il est possible en effet que Heiduschka et Wolff aient observé une précipitation incomplète en raison de l'acidité assez forte du milieu où ils l'effectuaient (3 à 4 0/0 d'acide chlorhydrique).

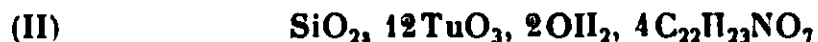
a) *Préparation.* — Une solution aqueuse de chlorhydrate de narcotine additionnée de 1 0/0 environ d'acide chlorhydrique, puis d'un léger excès de solution aqueuse à 5 0/0 d'acide silicotungstique, est chauffée jusqu'à l'ébullition en agitant. Le précipité est laissé déposer 24 heures, filtré, lavé à l'eau très faiblement chlorhydrique pour éliminer l'acide complexe, séché au dessiccateur jusqu'à poids constant.

b) *Propriétés physiques.* — Obtenu par précipitation dans une solution aqueuse, le silicotungstate de narcotine est une poudre jaune, amorphe. La solubilité dans l'eau neutre à 20° C est de quelques mg. pour 100 cm³. Les acides chlorhydrique et nitrique au 1/10 le dissolvent davantage. L'acide chlorhydrique officinal dilué de 100 fois son volume d'eau en dissout très peu : la solubilité déterminée sur 100 cm³ à 20° C est de 1 mg. Elle est un peu plus grande dans l'alcool. Dans l'acétone le silicotungstate de narcotine est beaucoup plus soluble encore : 5 g. pour 100 cm³ à 20°. Dans l'oxyde d'éthyle il est pratiquement insoluble.

c) *Analyse.* — Le produit a d'abord été séché sur le chlorure de calcium jusqu'à poids constant. Nous l'avons ensuite placé à l'étuve à 105°. La perte d'eau à cette température n'est pas parfaitement constante. Elle est comprise entre 1,93 et 2,70,0 (et varie suivant que le précipité a été formé à froid ou à chaud). Le dosage de l'anhydride silicotungstique, après calcination du précipité ainsi séché a donné le résultat suivant :

SiO₂, 12TuO₃, Calculé pour la formule II 62,74 Trouvé 62,7

Ce résultat, joint au dosage de l'azote permet d'établir que le silicotungstate de narcotine préalablement séché à l'étuve à 100-105° répond à la formule II, où le rapport stoechiométrique de l'acide et de la base est 1/4 et conforme à la formule fondamentale établie par G. Bertrand ;



Lorsque le précipité a été seulement desséché au dessiccateur à chlorure de calcium, il contient une proportion d'eau de 2,70,0, ce qui correspond à l'heptahydrate :



Dosage de la narcotine par pesée du silicotungstate précipité.

Le dosage a été effectué en précipitant le sel de narcotine dissous et amené au *pH* convenable par addition d'acide minéral, par une solution à 5 0/0 d'acide silicotungstique en excès (éviter un trop grand excès, difficile à éliminer). Le milieu trouble est porté jusqu'à la température de l'ébullition et abandonné 24 heures. On filtre, lave, sèche au dessiccateur jusqu'à poids constant. Une première pesée est faite à l'état de silicotungstate. Le précipité est ensuite calciné et la pesée de l'anhydride silicotungstique donne une seconde détermination.

Nous avons fait varier la nature de l'acide et sa concentration aussi bien dans le milieu de précipitation que dans les eaux de lavage. Nous indiquerons quelques-unes de ces expériences :

Poids de silicotungstate théorique	0,1163
Poids trouvé dans les conditions de précipitation et lavage avec NO ₃ H 25 0/0..	0,0895
— — — — — 3 0/0..	0,0885
— — — — — 1 0/0..	0,103
Précipitation avec NO ₃ H 1 0/0 ; lavage à l'eau neutre.	0,113
Précipitation et lavage avec ClH dilué au centième.....	0,115

Noas avons remarqué que le précipité passe au travers des filtres lorsque la précipitation est faite dans l'eau neutre. Il est donc nécessaire d'aciduler. Mais il faut le faire modérément ; un acide à 3 0/0 dissout une forte proportion de silicotungstate comme le montre le tableau précédent. Nous préférons l'acide chlorhydrique à l'acide nitrique qui dissout davantage le précipité, altère les filtres de cellulose et risque de transformer partiellement à chaud la narcotine en cotarnine.

Nous nous sommes arrêtés aux conditions suivantes qui nous semblent les meilleures : précipitation en présence de ClH au centième en volume par rapport à l'acide concentré officinal ; lavage avec ClH au millième en volume par rapport au même acide (ce qui correspond sensiblement à ClH N/100).

Le facteur théorique pour passer de l'anhydride silicotungstique à la narcotine est $\frac{1652,8}{2814} = 0,581$. Le facteur expérimental trouvé est 0,582. Ce facteur est moins avantageux que pour les alcaloïdes à P. M. plus petit (exemple nicotine $f=0,114$) ou bibasiques (exemple alcaloïdes des quinquinas $f=0,22$).

Aussi avons-nous trouvé utile, lorsque la masse d'alcaloïde à doser nous semblait assez petite, de peser également le silicotungstate de narcotine hydraté, séché dans un dessiccateur à chlorure de calcium à la pression ordinaire.

Le facteur théorique pour passer du silicotungstate de narcotine heptahydraté à la narcotine base doit être : $\frac{1652,8}{4008,8} = 0,854$.

Expérimentalement, nous l'avons trouvé égal à 0,859. Cette légère différence tient probablement au fait que le silicotungstate n'est pas entièrement heptahydraté, une partie ayant été transformée en un hydrate inférieur par chauffage jusqu'à l'ébullition. Elle doit tenir compte aussi de la légère solubilité du silicotungstate.

En conclusion la méthode au sel de Reinecke donne de bons résultats. La méthode au silicotungstate est la meilleure, surtout dans les conditions suivantes : précipitation en milieu ClH au centième et lavage avec ClH N/100 : calcination à 650°.

S'il s'agit de doser la narcotine à côté des autres alcaloïdes de l'opium la méthode volumétrique de Snessarew (6) pourra être utilisée en la simplifiant comme nous l'indiquerons ultérieurement.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. DUQUÉNOIS et M^{lle} FALLER, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 786.
- (2) G. BKRTHAND, *Bull. Soc. Chim.*, 1899, 21, 434.
- (3) A. HEIDUSCHKA et L. WOLFF, *Schweiz. Apoth. Ztg.*, 1920, 53, 230.
- (4) B. KLJATSCHKINA et STRUODZKI, *Arch. d. Pharm.*, 1929, 267, 177.
- (5) E. STUBER et B. KLJATSCHKINA, *Arch. d. Pharm.*, 1928, 266, 33.
- (6) A. SNESSAREW, *Chim. Ind.*, 1931, 26, 317.

(Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.)

N° 186. — Sur la préparation et sur le dosage de quelques sels minéraux; chlorure et nitrate d'hydrazinium-séleniate, asoture, et isocyanate de potassium; par André CHRÉTIEN et Oscar HOFFER.

(25.5.1939.)

Mise au point de méthodes pratiques de préparations et d'analyses précises pour des couples salins ayant des propriétés chimiques voisines.

Nous avons eu l'occasion de préparer à l'état de grande pureté des sels minéraux qui ne se trouvent pas communément dans le commerce, ou n'y sont présentés en général que sous une forme dont la qualité laisse fort à désirer. D'autre part, nous avons résolu certains problèmes d'analyse chimique relatifs à des couples de sels dont les propriétés sont très voisines. Nos observations au sujet des préparations s'éloignent parfois notablement des indications de la bibliographie. Il nous a paru profitable de les résumer ici en même temps que nous décrirons les méthodes de dosages qui nous furent si utiles.

Chlorure d'hydrazinium.

Le sel livré par le commerce sous le nom de « chlorhydrate d'hydrazine » est un composé bichloré pour lequel la formule admise est $\text{HCl} \cdot \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$. Il perd du gaz chlorhydrique par échauffement et donne du chlorure d'hydrazinium $\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_5)$; le phénomène se produit dès 140° .

Nous préparons le chlorure d'hydrazinium par l'intermédiaire du sulfate acide d'hydrazinium $\text{SO}_4\text{H}(\text{N}_2\text{H}_5)$ qui se purifie facilement, et avec un bon rendement, par dissolution avec saturation dans l'eau à l'ébullition puis refroidissement à 0° . Ce sulfate est obtenu par précipitation sulfurique d'une solution formée en mélangeant un excès d'ammoniaque avec de l'hypochlorite. On améliore le rendement en diminuant la perte d'azote libérée par une réaction parasite si l'on augmente la viscosité du milieu, comme l'a montré Raschig (1). Voici les données : 1 litre d'ammoniaque à 20 g. 0/0, addition de 50 cm³ d'une solution de gomme arabique à 2 g. 0/0, puis 500 cm³ d'une solution d'hypochlorite de sodium à 40 0/0, — réduction du volume à la moitié par évaporation — refroidissement à 0° et addition de 60 cm³ d'acide sulfurique. Après trois recristallisations dans l'eau, on obtient 40 g. environ de sulfate acide d'hydrazinium.

Ce sel conduit au chlorure d'hydrazinium $\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_5)$ par deux précipitations successives de sulfate de baryum, produites respectivement par addition d'un lait de carbonate de baryum précipité, et de chlorure de baryum. Les deux réactions sont lentes, la seconde surtout. On opère au bain-marie. La filtration n'est faite qu'après plusieurs heures. La solution de chlorure d'hydrazinium est con-

centrée par évaporation sous pression réduite avec une trompe à eau, au voisinage de 60° , puis refroidie vers -10° . Elle reste généralement en sursaturation; la cristallisation est provoquée par frottement. Le sel obtenu est séparé sur un filtre de verre poreux, puis purifié par dissolution dans l'eau et recristallisé comme précédemment. Après dessiccation à 60° dans un courant d'air sec, il est conservé dans un dessiccateur contenant de la chaux. Le chlorure d'hydrazinium est, en effet, très hygroscopique; il cristallise anhydre.

Dosage. — Nous avons obtenu des résultats satisfaisants en dosant l'hydrazine par iodométrie, d'après la méthode au bicarbonate de Stollé (2), à condition d'utiliser une solution de bicarbonate saturée de gaz carbonique, en quantité assez strictement limitée.

Ainsi par exemple, trois dosages portant sur 0,3057 g. de chlorure $\text{Cl}(\text{N}_2\text{H}_5)_2$ ont donné respectivement 0,3050, 0,3055 et 0,3053 g. La quantité totale de bicarbonate utilisée ne dépasse pas 2 g. Il est avantageux de l'ajouter en deux fois: la première portion est mise dans la solution du sel avant titrage direct par une solution d'iode $\text{N}/10$, en présence d'empois d'amidon; la seconde portion est ajoutée vers la fin du dosage, ce qui évite un ralentissement notable de la réaction. En opérant ainsi, aucune irrégularité ne se manifeste. De plus, la présence de chlorure d'ammonium n'est pas gênante.

Nous pensons que les imperfections attribuées à la méthode de Stollé sont dues à du carbonate neutre contenu dans le bicarbonate utilisé. Les diverses modifications proposées dans les dernières années ne nous semblent pas apporter d'amélioration notable à ce dosage, notamment l'usage d'une méthode électrométrique pour apprécier la fin de la réaction (Gilbert) (3) et le titrage en retour par acidification après addition de la solution d'iode en présence de soude (Bray et Guy) (4).

Une solution renfermant du chlorure d'hydrazinium et du chlorure d'ammonium est dosée par deux opérations: précipitation du chlore total comme chlorure d'argent, puis titrage iodométrique de l'hydrazine. Le chlorure d'ammonium est trouvé par différence.

Nitrate d'hydrazinium.

Le sulfate acide d'hydrazinium nous sert encore d'intermédiaire. Après transformation en sulfate neutre, comme pour la préparation précédente, on ajoute du nitrate de baryum à la solution, en quantité sensiblement équivalente à celle du sulfate. Le précipité de sulfate de baryum est séparé par filtration après plusieurs heures de chauffe au bain-marie; puis la solution est concentrée vers 60° par évaporation sous pression réduite d'une trompe à eau jusqu'à commencement de cristallisation; elle est ensuite refroidie à -5° . Le nitrate d'hydrazinium est séparé sur un filtre de verre poreux, puis essoré, claircé et recristallisé deux fois par dissolution dans l'eau. Finalement, le sel, qui cristallise anhydre, est lavé à l'alcool

puis séché par un courant d'air vers 60° . On le conserve dans un dessiccateur contenant de la chaux.

Le dosage du sel porte sur l'hydrazine par la méthode iodométrique en présence d'une solution de bicarbonate saturée de gaz carbonique. Ici encore, les résultats sont très satisfaisants. Par exemple, trois dosages utilisant la même quantité de nitrate d'hydrazinium 0,3117 g. ont donné 0,3111, 0,3116 et 0,3112 g.

Les résultats restent aussi satisfaisants si le dosage de l'hydrazine porte sur un sel mélangé à du nitrate d'ammonium.

Dosage par azotométrie. — Nous mesurons le volume d'azote dégagé résultant de l'oxydation par une solution d'hypobromite de sodium à la température ordinaire. Les conditions expérimentales adoptées pour chaque dosage sont aussi voisines que possible. En particulier les prises d'essais sont faites de manière à donner un même volume gazeux : 30 cm³ environ.

L'azotomètre utilisé (fig. 1) comporte le dispositif si commode et si simple, indiqué par Ambard et Hallion (b), qui supprime

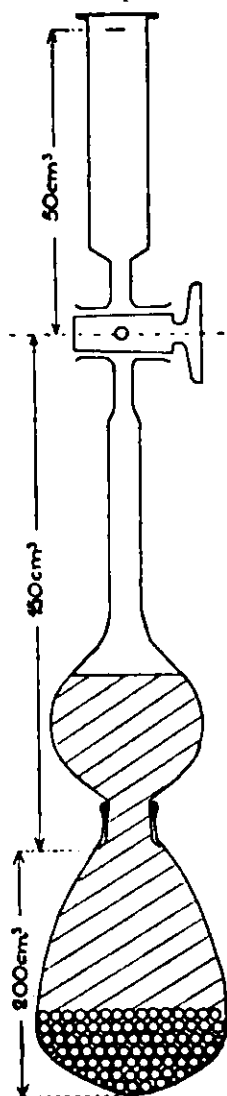


Fig. 1.

l'usage du mercure et ses inconvénients (en particulier : dégagement parasite d'oxygène, irrégulier et variable) : poire de caoutchouc, contenant des billes de verre, adaptée sur l'extrémité inférieure de l'appareil. Il est muni, à sa base, d'une ampoule de 150 cm³ environ qui facilite le brassage du liquide par les billes. Le gaz produit est chassé dans une éprouvette graduée au 1/20 cm³. (L'appareil d'Ambard, prévu comme uréomètre, a une faible capacité ; le dégagement gazeux, qui ne dépasse pas 8 cm³, est mesuré dans l'appareil lui-même).

Dosage du nitrate d'hydrazinium. — Pour tout le domaine de

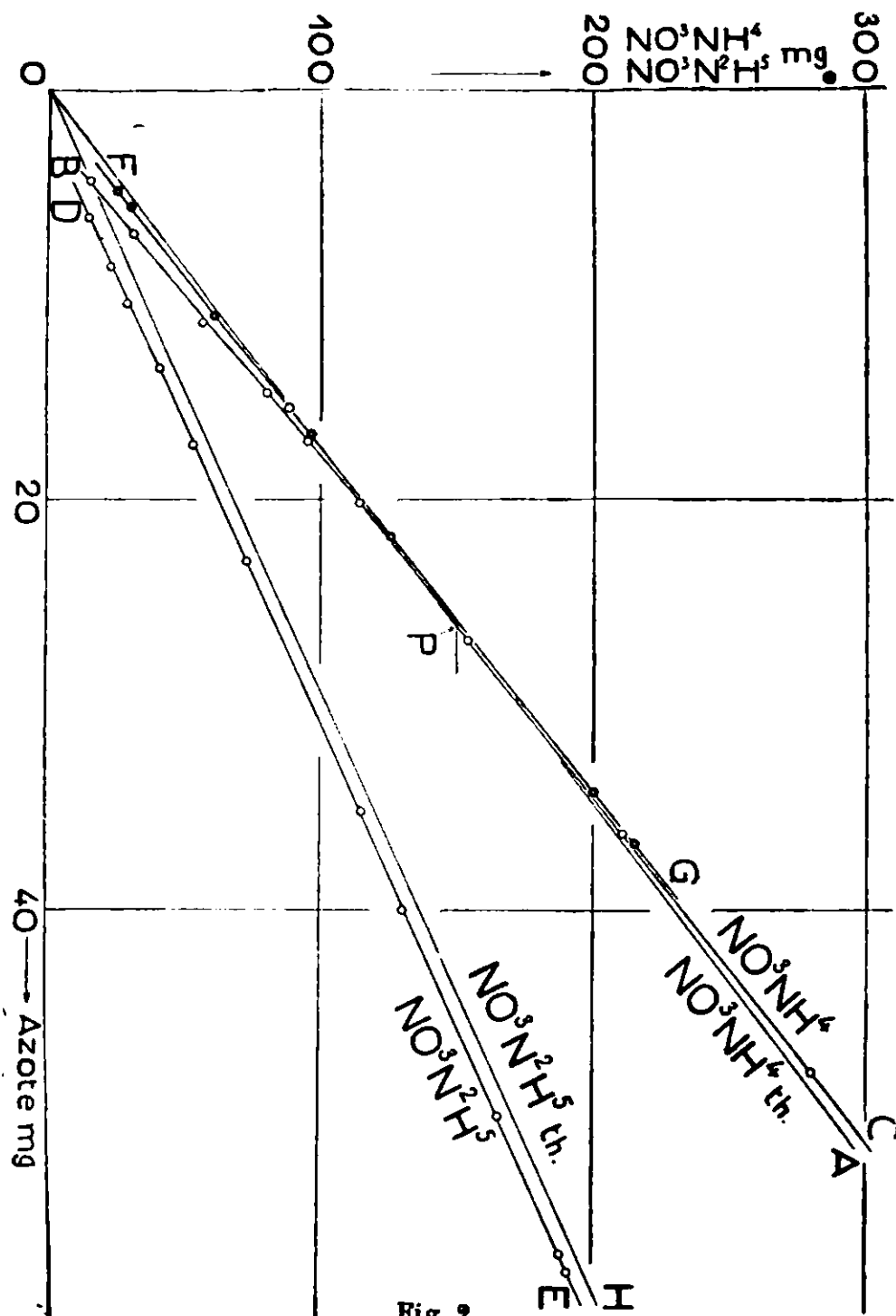


Fig. 2.

concentrations considéré (de 0 à 300 mg. dans 200 cm³), le volume gazeux obtenu est plus grand que le volume d'azote théorique. Mais l'écart est à peu près indépendant de la masse du sel. Par exemple, l'écart est 1,6 cm³ pour 22,4 mg. de sel, et 1,2 cm³ pour 190,7 mg. Si l'on porte la masse de sel en ordonnée et la masse d'azote en abscisse (fig. 2), la courbe expérimentale (DE) est sensiblement parallèle à la droite théorique (OH), à condition toutefois que la masse de sel soit supérieure à 40 mg. environ. L'écart est alors de 1,5 mg. d'azote. Il est donc possible de doser d'une manière correcte le nitrate d'hydrazinium par azotométrie, si l'on utilise une courbe d'étalonnage. La tableau I rassemble les nombres se rapportant à ce dosage (*).

TABLEAU I.
Dosage du nitrate d'hydrazinium.

mg. NO ₂ N ₂ H ₄	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm ³	mg.	cm ³
14,5	4,3	3,4	6,6	6,0
22,4	6,6	5,3	8,6	6,9
28,9	8,5	6,8	10,4	8,3
41,2	12,1	9,7	13,7	11,0
53,3	15,7	12,6	17,4	13,9
73,0	21,5	17,2	22,9	18,4
115,1	33,9	27,1	35,2	28,1
130,4	38,4	30,7	40,0	32,0
165,6	48,8	39,0	50,1	40,1
188,6	55,6	44,4	56,8	45,4
190,7	56,2	44,9	57,7	46,1

Dosage du nitrate d'ammonium. — La courbe traduisant la variation de la masse d'azote correspondant au dégagement gazeux donné par une masse connue de nitrate d'ammonium pur est représentée en BC sur la figure 2. La droite théorique pour l'oxydation totale, tracée en OA, coupe la courbe expérimentale en P. Par suite, dans les conditions adoptées, le volume gazeux libéré est en excès sur le volume d'azote théorique ou en défaut suivant que la concentration du nitrate d'ammonium est inférieure ou supérieure à 150 mg. pour 200 cm³. Ici encore, notre façon d'opérer avec l'emploi d'une courbe d'étalonnage, permet de bons dosages azotométriques. Le tableau II rassemble les nombres correspondants.

TABLEAU II.
Dosage du nitrate d'ammonium.

mg. NO ₂ NH ₂	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm ³	mg.	cm ³
15,1	2,6	2,1	4,4	3,5
31,0	5,4	4,3	7,0	5,6
56,6	9,9	7,9	11,3	9,0
80,1	14,0	11,2	14,8	11,8
95,0	16,6	13,3	17,2	13,7
114,2	20,0	16,0	20,2	16,1
154,3	27,0	21,6	26,9	21,5
210,9	36,9	29,5	36,3	29,0
279,9	49,0	39,2	47,9	38,3

(*) Les volumes gazeux sont mesurés dans les conditions normales de température et de pression.

Bornons-nous à noter que la méthode azotométrique pour le dosage des sels ammoniacaux a été signalée dès 1860 par Knop (6). Elle ne semble pas avoir trouvé la faveur des analystes par suite des résultats irréguliers et même incohérents qu'elle donne si l'on n'y prend pas garde. Différents auteurs l'ont étudiée depuis, dont Lunge (7), Richter (8) et Schilow (9). Cette perturbation est due, suivant les cas, à un arrêt de la réaction normale d'oxydation qui libère tout l'azote, ou à des réactions parasites conduisant à des oxydes d'azote ou même à de l'oxygène. On a proposé, pour éviter ces erreurs, de doser les sels ammoniacaux par oxydation avec une solution titrée d'hypochlorite, ou d'hypobromite, prise en excès, et titrage en retour par iodométrie (Artmann et Skraball) (10) ou par l'acide arsénieux (Manchot et Oberhauser) (11). Le dosage par mesure du volume gazeux libéré est plus simple et plus rapide que le titrage. Conduit comme nous le proposons, il est aussi précis, et nous lui donnons la préférence.

Dosage des mélanges de nitrate d'hydrazinium et de nitrate d'ammonium. — On fait deux opérations : dosage direct du nitrate d'hydrazinium par oxydation iodométrique en présence de bicarbonate, et dosage de la somme des deux sels par azotométrie à l'hypobromite. Le nitrate d'ammonium est obtenu par différence.

Ici encore, une courbe empirique de correction permet d'obtenir des résultats précis pour le nitrate d'ammonium. Cette courbe est tracée de la manière suivante : un mélange de nitrate d'hydrazinium et de nitrate d'ammonium purs est oxydé dans l'azotomètre. On déduit du volume gazeux obtenu le volume théorique correspondant à l'azote du nitrate d'hydrazinium. Le nombre correspondant à cette différence est attribué au nitrate d'ammonium. Compté en mg. d'azote, il est porté en abscisse, et la masse de nitrate d'ammonium du mélange est portée en ordonnée. La courbe ainsi obtenue est voisine d'une droite : elle est reproduite en FG dans la figure 2. Chaque point de cette courbe est relatif à un mélange des deux sels donnant un dégagement gazeux dans l'azotomètre restant voisin de 30 cm³, comme pour tous les dosages effectués. Par suite, quand le mélange s'enrichit en nitrate d'ammonium, il s'appauvrit en nitrate d'hydrazinium. Ainsi, quand la quantité du premier sel passe de 25 mg. à 200 mg., celle du second s'abaisse de

TABLEAU III.

Dosage du nitrate d'ammonium en présence de nitrate d'hydrazinium.

mg. NO ₂ N ₂ H	Azote libérable		Gaz obtenu	
	mg.	cm ³	mg.	cm ³
25.0	4.3	3.5	4.9	3.9
29.9	5.2	4.2	5.7	4.6
61.4	15.5	8.5	11.0	8.8
88.4	15.5	12.4	15.5	12.4
96.5	16.9	13.5	16.8	13.4
125.5	21.9	17.5	21.8	17.4
200.0	35.0	28.0	34.3	27.4
215.2	37.7	30.1	36.8	29.4

115 mg. à 14,5 mg.; pour ces deux extrêmes, le rapport du sel d'hydrasinium au sel d'ammonium varie de 4,6 à 0,07. Les nombres du tableau III correspondent au dosage du mélange des deux nitrates.

Remarque. — Signalons que l'acidimétrie permet un dosage très rapide des sels ammoniacaux. Une solution de nitrate d'ammonium, ou de chlorure d'ammonium, est additionnée d'une solution titrée de carbonate de sodium en excès. Du carbonate d'ammonium se fait par double décomposition. On l'élimine par ébullition, ce qui déplace l'équilibre et rend la réaction complète après une vingtaine de minutes. La solution ne renferme alors plus trace d'ammoniac, le réactif de Nessler ne donne aucune réaction. L'excès de carbonate de sodium est ensuite titré. Voici seulement quelques nombres :

CINH_4			NO_3NH_4		
Théorique	Trouvé	Erreur	Théorique	Trouvé	Erreur
0,2718 g.	0,2760 g.	+ 1,50/0	0,2834 g.	0,2823 g.	— 0,30/0
0,3938 g.	0,3900 g.	— 1 0/0	0,3722 g.	0,3684 g.	— 1 0/0

Le nombre trouvé est presque toujours inférieur au nombre théorique; la différence est faible et diminue si l'ébullition est faite sous pression réduite. Peut-être est-elle due à une faible hydrolyse du sel d'ammonium à doser qui échappe ainsi à la réaction sur le carbonate de sodium. Cette hydrolyse diminue quand la température s'abaisse.

Séléniate de potassium.

Nous préparons ce sel à partir du sélénium commercial, qui est tout d'abord purifié puis oxydé, avec passage par l'anhydride SeO_2 et par le sélénite neutre SeO_3K_2 .

La purification du sélénium, qui contient du soufre et du fer, se fait par dissolution dans de l'acide sulfurique à l'ébullition, suivie de refroidissement, dilution par de l'eau et traitement par un courant de gaz sulfureux. Le sélénium, qui précipite en totalité, est séparé par filtration sur une plaque de verre poreux, lavé à l'eau, et séché dans un courant d'azote à 200°.

L'oxydation du sélénium se fait en deux phases successives : voie humide, puis voie sèche. La première utilise de l'acide azotique à 40° Bé. On fait une double évaporation au bain-marie jusqu'à siccité, en reprenant chaque fois le résidu par de l'eau. Finalement, la solution d'acide sélénieux est additionnée de carbonate de potassium en quantité suffisante pour former le sélénite SeO_3K_2 (rapport moléculaire $\text{SeO}_2/\text{CO}_3\text{K}_2 = 1$). Ce sel cristallise anhydre par concentration de la solution à l'ébullition. On le sépare par filtration et on l'essore.

Le sélénite est transformé en séléniate par calcination dans un courant d'air au voisinage de 900°. L'oxydation est rapide. Pour éviter des enrobages de sélénite par du séléniate, la masse est

finement pulvérisée et calcinée à nouveau. Le séléniate est mis en solution dans l'eau et recristallisé partiellement par évaporation à l'ébullition. Après deux ou trois opérations, le sel obtenu présente une grande pureté; en particulier, il est tout à fait exempt de sélénite.

Remarques. — 1. Le sélénite anhydre et le séléniate de potassium ne sont pas recristallisables par refroidissement de leurs solutions saturées à l'ébullition, car leur solubilité varie peu en fonction de la température. Pour le sélénite, Janitski (12) indique 68,53 g. pour 100 g. à 100° et 68.48 à 24°,3, température de transition relative à l'équilibre en présence du sel anhydre et du tétrahydrate. Pour le séléniate, la solubilité s'accroît de 5 0/0 environ quand la température passe de 0° à 100° (Friend) (13), (Meyer et Aulich) (14), mais elle est toujours élevée : 56,16 g. 0/0, par exemple à 100°.

2. Généralement, le séléniate est préparé en oxydant directement le sélénium par le carbonate de potassium, à haute température : 875°. Il y a perte notable de sélénium par volatilisation. On peut diminuer cette perte en utilisant un gros excès de carbonate, mais le séléniate obtenu est très impur. Notre méthode d'oxydation en deux temps nous paraît bien préférable.

Dosages. Solutions de séléniate. — Nous opérons par volumétrie iodométrique ou par gravimétrie. La première méthode utilise l'oxydation de l'acide chlorhydrique avec mise en liberté de chlore, qui libère de l'iode d'une solution d'iodure de potassium. Elle a été indiquée dès 1873 par Petterson (15) et reprise par Gooch et Evans (16). La méthode gravimétrique pèse le sélénium précipité par réduction du séléniate en deux temps : action de l'acide chlorhydrique et réduction du sélénite formé par le gaz sulfureux, puis lavage du sélénium à l'alcool. Voici des nombres :

Mis en œuvre	g. de séléniate.	
	Trouvé	
	Volumétrie	Gravimétrie
0,5346	0,5340	0,5339
—	0,5342	0,5340
0,3622	0,3619	0,3617
—	0,3619	0,3616

Le dosage volumétrique du séléniate par iodométrie est assez délicat. Voici une manière d'opérer qui nous a donné toute satisfaction : la solution aqueuse de séléniate (1 volume), additionnée d'une solution chlorhydrique de densité 1,9 (1/2 volume), est mise dans un ballon de 250 cm³ surmonté d'un réfrigérant relié à deux barboteurs en série contenant une solution d'iodure de potassium. Les liaisons sont faites par rodage. Un tube plongeur permet l'accès dans le ballon d'un courant de gaz carbonique pur qui entraîne le chlore libéré dans la solution de séléniate que l'on porte à une lente ébullition. La réduction du séléniate devient alors complète par déplacement de l'équilibre; on sait que la réaction

est réversible (Sherill et Izard) (17). L'opération est ainsi terminée en 1/2 heure. Une tubulure, branchée sur la canalisation entre le réfrigérant et le premier barboteur, permet de s'en assurer. Le second barboteur sert de témoin ; si l'opération est bien conduite, la solution d'iodure de potassium qu'il contient ne doit pas se colorer.

Signalons seulement l'étude critique des méthodes de dosage du sélénium faite en 1924 par Corrydon et Bray (18). Voir encore, Hovorka (19).

Solutions bi-salines de séléniate et de sulfate. — Nous avons observé que la présence de sulfate de potassium ne perturbe pas le dosage iodométrique du séléniate par oxydation de l'acide chlorhydrique.

Une solution mixte des deux sels est dosée par l'extrait sec, obtenu par évaporation au bain-marie puis séchage à l'étuve au voisinage de 150°, ce qui donne la somme des deux sels. Le sulfate s'obtient par différence après dosage iodométrique du séléniate.

Azoture de potassium.

Nous préparons ce sel en partant de l'azoture de sodium, produit commercial ; le nôtre provenait de la maison Raschig de Ludwigs-hafen (Natrilmazid).

Une bouillie épaisse d'azoture de sodium et d'eau est additionnée goutte à goutte d'acide sulfurique dilué en même temps que la température est élevée très lentement jusqu'à 60°. Le gaz azothydrique libéré est condensé par un réfrigérant descendant à serpentin et conduit dans une solution de potasse maintenue au voisinage de 20° jusqu'à neutralisation ; la phénolphthaléine sert d'indicateur.

La solution d'azoture de potassium est évaporée à 50° sous pression réduite par une trompe à vapeur de mercure. Le sel qui cristallise est séparé sur filtre de verre poreux, essoré, lavé et claircé par de l'alcool aqueux (1/1). Il est recristallisé par dissolution dans l'eau à 50°, puis séché dans un courant d'air dont la température est élevée progressivement de 50° à 120° à mesure que la dessiccation avance.

L'azoture de potassium, qui cristallise anhydre, se conserve bien s'il est soigneusement desséché ; il n'est pas hygroscopique.

Notre méthode de préparation donne un sel de grande pureté. Elle n'entraîne aucune hydrolyse ; la température étant toujours maintenue aussi basse que possible. Elle nous paraît avantageuse, étant donnée sa simplicité. Aussi considérons-nous comme superflues les techniques plus compliquées qui ont été proposées antérieurement. Notons seulement les travaux de Hoth et Pyl (20) : emploi d'acide silicofluorhydrique pour déplacer l'acide azothydrique et distillation sous pression réduite, et Günther et Meyer (21) : emploi d'acide stéarique.

Dosages. — L'azoture d'argent est peu stable quand il est sec, aussi ne convient-il pas pour un dosage gravimétrique (Copeman) (22). On le transforme en chlorure dans un milieu aqueux (Dennis et Isham (23), (Schmidt) (24).

Différentes méthodes volumétriques ont été proposées dans les dernières années. Mais, assez délicates, elles ne semblent pas être devenues d'un usage courant. Notons, par exemple, le titrage en retour au sulfate de cérium tétravalent (Martin) (25) et l'oxydation iodométrique de l'azoture en présence de sulfure de carbone, qui catalyse cette oxydation (Feigl et Chargaff) (26).

Nous utilisons une méthode volumétrique à l'argent, qui peut être conduite d'une manière directe ou indirecte : l'azoture est précipité par un excès d'une solution titrée d'azotate d'argent N/10 en agitant. Il se dépose facilement et la liqueur qui le baigne est claire. L'excès d'argent contenu dans une partie aliquote de cette liqueur est titré par la méthode classique au thiocyanate. On peut contrôler le résultat donné par ce dosage direct en procédant d'une manière indirecte : le précipité d'azoture d'argent est séparé par filtration, lavé, puis dissous dans de l'acide azotique dilué (1 à 4) et chaud. L'ion Ag^+ est titré ensuite par le thiocyanate. Voici seulement quelques nombres :

Mis en œuvre	g. azoture de potassium.			
	Trouvé			
	Dosage direct	Erreur 0/0	Dosage indirect	Erreur
0,1705	0,1609	— 0,4	0,1702	+ 0,15
0,1016	0,1915	— 0,15	0,1917	+ 0,05
0,3342	0,3339	— 0,09	0,3341	+ 0,03

On voit que le dosage volumétrique par précipitation de l'azoture d'argent donne des résultats satisfaisants ; cependant le dosage indirect est préférable au dosage direct. Etant des plus simples, il apparaît comme un dosage de choix.

Solutions bi-salines d'azoture et de chlorure. — Les deux sels d'argent sont précipités par addition d'une solution titrée d'azotate NO_3Ag N/10 en excès. Le titrage en retour sur une partie aliquote de la liqueur claire, par du thiocyanate, donne la somme : azoture + chlorure. Le précipité d'azoture et de chlorure d'argent est séparé et traité par de l'acide azotique dilué (1 à 4) qui dissout seulement l'azoture. On titre l'argent passé en solution.

L'azoture est donc obtenu directement et le chlorure par différence. Les dosages ont porté sur des mélanges des sels renfermant de 0 à 75 g. 0/0 de chlorure. L'erreur maximum rencontrée ne dépasse pas 0,2 0/0 par défaut pour l'azoture et 0,3 0/0 par excès pour le chlorure.

Isocyanate de potassium.

Nous préparons ce sel en oxydant du ferrocyanure de potassium par du bichromate de potassium, réaction indiquée par Erdmann (27) et Bell (28). Mais notre manière de conduire cette préparation donne un sel de grande pureté. On obtient couramment 99,8 à 99,9 0/0, alors que le sel préparé suivant les indications d'Erdmann donne à peine 98,8 ; un produit livré par « Prolabo » ne dépassait pas 97. La difficulté de la préparation résulte d'une transformation assez rapide de l'isocyanate en solution aqueuse, phénomène assez com-

pliqué étudié par Cranston et Livingstone (29), qui débiterait par une hydrolyse autocatalysée par l'ion CO_3NH_4^- formé (O. et I. Masson) (30) :



Nous évitons pratiquement cette hydrolyse en remplaçant l'eau par une solution hydroalcoolique de concentration empiriquement choisie ou par un mélange d'alcool et d'éther, pour toutes les manipulations par voie humide qui interviennent.

Le ferrocyanure et le bichromate sont finement pulvérisés et desséchés soigneusement. Leur mélange intime est versé par petites quantités dans une capsule de fer, chauffée aux environs de 400° ; la réaction est assez vive et la masse fuse. Après refroidissement vers 60° , le produit est agité avec une solution hydroalcoolique renfermant 70 g. d'alcool éthylique, 15 g. d'alcool méthylique et 15 g. d'eau. On sépare par filtration un résidu renfermant surtout de l'oxyde chromique et des oxydes de fer. La solution est refroidie aux environs de -10° en l'agitant ; elle abandonne de fins cristaux d'isocyanate que l'on sépare rapidement sur filtre de verre poreux en essorant. Les cristaux sont triturés avec un mélange d'alcool dilué par de l'éther, essorés, puis claircés par le même mélange. Un traitement analogue est fait ensuite avec de l'éther pur.

Le sel obtenu renferme environ 1,2 g. 0/0 d'impuretés, formées principalement de potasse et de carbonate. Après trois recristallisations utilisant un traitement analogue au précédent, il est pratiquement exempt de carbonate ; en effet, l'eau de baryte ne produit aucun louche.

L'isocyanate cristallise anhydre. il est séché à la température ordinaire dans le vide d'une trompe à vapeur de mercure, sur de la chaux. Il doit être conservé à l'abri rigoureux de l'humidité. Le mieux est de le maintenir dans le vide en tube scellé.

Dosages. — Nous dosons l'isocyanate par volumétrie après précipitation du sel d'argent, en solution neutre. La solution titrée (NO_3Ag N/10) est ajoutée goutte à goutte, à la température ordinaire, en agitant vivement. (L'isocyanate d'argent est facilement soluble dans l'acide azotique même dilué). La liqueur qui baigne est alors claire. On en prélève une partie aliquote et on y dose l'ion Ag^+ , provenant de l'excès de solution de nitrate, par du thiocyanate de potassium (N/10) en présence d'alun de fer et d'ammonium comme indicateur.

Les résultats ainsi obtenus sont satisfaisants. L'isocyanate est donc facilement dosable. Il n'est vraiment pas nécessaire, contrairement à l'opinion courante, de faire une analyse élémentaire portant sur le carbone et sur l'azote (voir en particulier : Boll et Leroide (31). On sait que l'isocyanate ne peut être dosé par pesée du sel d'argent qui se décompose facilement dès 80° en laissant finalement un résidu d'argent (Lemoult) (32).

Mélanges d'isocyanate et de thiocyanate. — Les deux sels sont dosés en présence l'un de l'autre par deux titrages en retour à l'argent. Le premier, qui se fait en solution neutre, donne la somme

des deux sels. Le second, fait en solution acide (NO_3H , 0,25 N) donne le thiocyanate seul. L'isocyanate s'obtient par différence.

Les nombres obtenus en opérant ainsi sont en excès pour le thiocyanate et en défaut pour l'isocyanate. En voici quelques-uns :

*Dosage du thiocyanate en présence d'isocyanate
(solution acide),*

g. OCNK	NO_3Ag 0,1 N		g. SCNK		$\frac{\text{SCNK}}{\text{OCNK}}$	Erreur 0/0
	Théorique (cm^3)	Utilisé (cm^3)	Théorique	Trouvé		
0,0504	40	40,05	0,3886	0,3887	7,7	+ 0,14
0,1008	20	20,03	0,1943	0,1936	1,9	+ 0,12
0,3024	5	5,04	0,0486	0,0489	0,15	+ 0,70

II. Dosage du thiocyanate et de l'isocyanate.

NO_3Ag 0,1 N		g. SCNK		Erreur 0/0	g. OCNK		Erreur 0/0
Neutre (cm^3)	Acide (cm^3)	Théorique	Trouvé		Théorique	Trouvé	
46,24	40,05	0,3886	0,3887	+ 0,14	0,0504	0,0502	- 0,34
32,40	20,03	0,1943	0,1946	+ 0,12	0,1008	0,1002	- 0,6
42,07	5,04	0,0486	0,0489	+ 0,70	0,3024	0,3003	- 0,7

Nous avons vérifié que le thiocyanate est dosé, d'une manière précise, par volumétrie à l'argent aussi bien en solution neutre qu'en solution acide. Le dosage gravimétrique par pesée du sel d'argent est possible de même en solution neutre, contrairement à l'opinion courante. Les nombres obtenus par les deux méthodes s'accordent à moins de 1/1000 près.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) RASCHIG, *Chem. Z.*, 1907, 31, 926.
- (2) STOLLÉ, *J. prakt. Chem.*, 1902, 68, 332.
- (3) GILBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46-11, 2652.
- (4) BRAY et GUY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46-1, 863.
- (5) AMBARD et HALLION, *C. R. Soc. Biol.*, 1912, 2, 435.
- (6) KNOP, *Chem. Zentr.*, 1860, p. 243.
- (7) LUNGE, *Chemische Ind.*, 1885, 8, 165.
- (8) RICHTER, *Chem. Z.*, 1902, 41, 350.
- (9) SCHILOW, *Z. Phys. Chem.*, 1903, 42, 647.
- (10) ARTMANN et SKRABAL, *Z. anal. Chem.*, 1907, 46, 5.
- (11) MANCHOT et OBERHAUSER, *Ber.*, 1924, 57, 29.
- (12) JANITZKI, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 205, 64.
- (13) FRIEND, *J. Chem. Soc.*, 1929, 135, 2782.
- (14) MEYER et AULICH, *Z. anorg. Chem.*, 1928, 172, 325.
- (15) PETERSON, *Z. anal. Chem.*, 1873, 12, 287.
- (16) GOOCH et EVANS, *Am. J. Sci.*, 1895, 50, 400.
- (17) SHERRILL et IZARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1665.
- (18) CORRIGON et BRAY, *Chem. News*, 1924, 128, 266.
- (19) HOVORKA, *Chem. Listy Vedu Prumysl.*, 1935, 29, 73.
- (20) HOTH et PYL, *Z. angew. Chem.*, 1924, 42, 889.
- (21) GÜNTHER et MEYER, *Z. Elektrochemie*, 1935, 41, 541.

- (22) COPENMAN, *J. South. Afric. Chem. Inst.*, 1928, 10, 18.
- (23) DENNIS et ISHAM, *Ber.*, 1907, 40, 458.
- (24) SCHMIDT, *Acta Acad. Aloensis*, 1924, 2, 22.
- (25) MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 44-11, 2133.
- (26) FEIOH et CHAROUFF, *Z. anal. Chem.*, 1928, 74, 376.
- (27) ERDMANN, *Ber.*, 1893, 26, 2438.
- (28) BELL, *Chem. New.*, 1875, 32, 99.
- (29) CRANSTON et LIVINGSTONE, *J. Chem. Soc.* 1926, 129, 502.
- (30) O. et I. MASSON, *Z. phys. Chem.* 1910, 70, 303.
- (31) BOLL et LEROIDE. *Précis d'Analyse Chimique*, Paris, 1929, III, 105.
- (32) LEMOULT. *Ann. Chim., Phys.*, 1899, 16, 363.

(Faculté des Sciences de Strasbourg, Institut de Chimie.
Laboratoire de Chimie minérale.)

N° 187. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certaines phénylhydrazides; par M^{lle} D. BIQUARD et M. P. GRAMMATICAKIS.

(27.5.1939.)

L'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des dérivés acidylés de la phénylhydrazine a montré que ces produits existent, en solution alcoolique et à la température ordinaire, principalement sous la forme phényldrazide vraie.

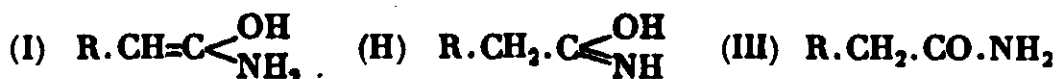
La modification du spectre d'absorption de la phénylhydrazine provoquée par la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes par divers groupe acidylés aliphatiques ou aromatiques a montré que : 1° la substitution d'un hydrogène en position α modifie profondément le spectre d'absorption de la phénylhydrazine (forme et position de la courbe); 2° la substitution d'un hydrogène en β ne modifie que légèrement le spectre d'absorption de la phénylhydrazine, le dérivé β substitué présentant une absorption semblable à celle de la phénylhydrazine; 3° la substitution des hydrogènes en α et β modifie profondément le spectre d'absorption de la phénylhydrazine, l'absorption du dérivé α,β -substitué étant conditionnée par le substituant en α .

Les auteurs donnent les méthodes de préparation et de purification de toutes les phénylhydrazides étudiées.

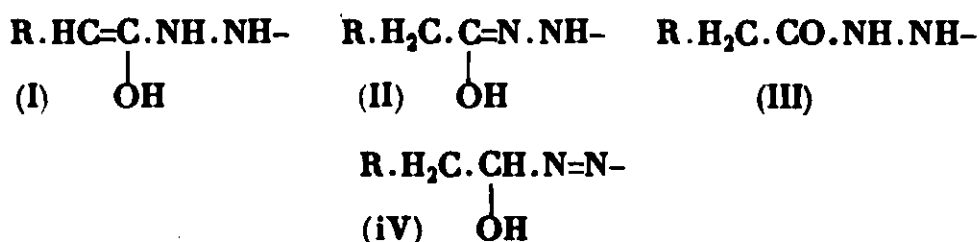
Des recherches effectuées sur l'absorption dans l'ultra-violet moyen de la phénylhydrazine et de certains de ses dérivés (1) d'une part, et, d'autre part, l'étude de l'action des organomagnésiens mixtes sur les phénylhydrazides (2) nous ont conduits à faire une étude systématique des variations de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des phénylhydrazides suivant le nombre et la position des hydrogènes du groupe $-NH.NH_2$ substitués par différents groupes acidylés. Une telle étude n'avait pas encore été effectuée à notre connaissance.

M^{me} Ramart et ses collaborateurs, au cours de recherches sur le comportement chimique des amides ainsi que sur l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen (3), avaient été

amenés à penser que les amides peuvent exister en solution sous les trois formes tautomères suivantes :



Par analogie avec cette représentation, nous avons pensé que les phénylhydrazides, qui se forment par déshydratation du produit d'addition de la phénylhydrazine et d'un acide (*), pouvaient être représentées comme existant en solution sous les différentes formes tautomères suivantes en équilibre :



Le fait que les phénylhydrazides n'absorbent pas dans la région visible du spectre et que les corps de la forme (IV) sont colorés dans cette même région nous permet d'écarter cette structure (IV).

D'autre part, dans la série aliphatique, nous observons une identité presque complète entre les courbes d'absorption de la β -acétyl-phénylhydrazine, de la β -triméthylacétyl-phénylhydrazine et de la β -acétyl- β -alcoyl-phénylhydrazine (figure I). Or le fait que la β -triméthylacétyl-phénylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH.CO.C}(\text{CH}_3)_3$ ne peut pas avoir la structure (I) et que la β -acétyl- β -alcoyl-phénylhydrazine

$\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.N}(\text{CO.CH}_3)(\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})$ est incompatible avec la forme (II) permet d'écarter ces structures (I) et (II) et de penser que ces phénylhydrazides se trouvent *principalement*, dans les conditions expérimentales utilisées (solution alcoolique à la température ordinaire), sous la forme phénylhydrazides vraies (III), sans toutefois exclure la possibilité pour ces substances d'exister en faibles quantités sous les autres formes, les proportions respectives de formes tautomères en présence dépendant des conditions expérimentales (solvant, température, ...).

Remarquons que toutes les phénylhydrazines substituées en β par des acidyles aliphatiques présentent sensiblement la même absorption qui est plus proche de l'absorption de l'aniline que de celle de la phénylhydrazine (forme et position des bandes) (figures II et III). L'acidylation en β se trouve accompagnée d'un léger déplacement, vers l'ultra-violet, de la branche ascendante de la première bande.

(*) Nous avons préparé le formiate de phénylhydrazine (4) (P. F. 8*) par action de l'acide formique pur sur la phénylhydrazine en solution dans l'éther anhydre à -4° , mais nous n'avons pu en déterminer le spectre d'absorption car ce produit se décompose en solution alcoolique.

Étant donné que les amides et les acides aliphatiques (5) possèdent sensiblement la même absorption, nous avons comparé la courbe d'absorption de la phénylsemicarbazide $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$ (substance qui est la phénylhydrazide correspondant à l'acide carbamique) aux courbes d'absorption des autres phénylhydrazides des acides formique, acétique, isobutyrique, triméthylacétique et nous avons constaté (figure III) que la phénylsemicarbazide possède sensiblement la même absorption que les phénylhydrazides des acides aliphatiques précédents et, par suite, présente une analogie très étroite avec l'absorption de l'aniline.

Nous avons étudié, également, l'influence de la substitution d'un hydrogène du groupe fonctionnel $-NH.NH_2$ dans la position β par le groupe benzoyle. La courbe d'absorption de la β -benzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$ est différente de celle de l'aniline (figure IV).

Il nous a semblé intéressant de comparer l'absorption de la β -benzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$ avec celle d'un composé présentant une double liaison en position conjuguée avec le groupe $C=O$; nous avons ainsi été amenés à mesurer l'absorption de la β -crotonoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH=CH.CH_3$.

Nous avons constaté le fait remarquable que les courbes de la β -crotonoyl-phénylhydrazine et de la β -benzoyl-phénylhydrazine sont sensiblement identiques (figure IV) ; d'ailleurs le même phénomène peut être observé en comparant les courbes d'absorption des anilides de l'acide crotonique $C_6H_5.NH.CO.CH=CH.CH_3$ et de l'acide benzoïque $C_6H_5.NH.CO.C_6H_5$ (figure IV). Tout se passe donc comme si une seule des doubles liaisons du noyau benzénique (celle qui se trouve en conjugaison avec le groupe $C=O$) participait à l'absorption de ces substances dans l'ultra-violet moyen, les autres liaisons restant inactives.

En comparant les spectres d'absorption de ces deux phénylhydrazides avec ceux des phénylhydrazides dans lesquelles le radical acidyle est aliphatique, on constate pour la β -crotonoyl-phénylhydrazine et la β -benzoyl-phénylhydrazine un déplacement très notable des courbes d'absorption vers le visible et une augmentation de la sensibilité, ces variations étant attribuables à la présence de doubles liaisons conjuguées (figures II et IV).

Nous avons étudié le spectre d'absorption de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH=CH.C_6H_5$ qui, par rapport à la β -benzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$, contient une double liaison conjuguée supplémentaire ; nous avons pu observer que la courbe d'absorption de cette substance se trouve située plus près du visible que celle correspondant au dérivé β -benzoylé et, de plus, il y a une augmentation de la sensibilité (figure IV).

Après avoir déterminé les variations de l'absorption de la phénylhydrazine résultant de la substitution d'un hydrogène en β vis-à-vis du noyau benzénique, nous avons mesuré l'absorption des phénylhydrazines α -acidylées et α,β -diacidylées. Nous avons constaté que les spectres d'absorption de ces composés sont très différents de ceux des β -phénylhydrazides correspondantes ; les courbes des α et des α,β -phénylhydrazides présentent entre elles une analogie

très étroite de forme, la courbe du dérivé α,β -disubstitué se trouvant légèrement déplacée vers l'ultra-violet par rapport à celle du dérivé α -substitué correspondant (figures VI et VII). Remarquons qu'il existe une analogie dans la forme des courbes de la phénylhydrazine α -acétylée et de la N-méthylacétanilide (*) (fig. VI).

L'étude du spectre d'absorption de la tribenzoylphénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N(CO.C_6H_5)_2$ (figure VII) montre que la courbe correspondant à cette substance est semblable à celle de la α,β -dibenzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$, la courbe du dérivé trisubstitué se trouvant déplacée légèrement vers le visible par rapport à celle du dérivé disubstitué.

En ce qui concerne les dérivés α,β -disubstitués de la phénylhydrazine, nous avons observé que les courbes d'absorption de la β -formyl- α -acétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.H$ et de la α,β -diacétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.CH_3$ sont tout à fait semblables (figure VI) comme on pouvait d'ailleurs le prévoir, étant donné que les différents acidyles aliphatiques provoquent la même variation de l'absorption de la phénylhydrazine par leur substitution en β .

L'absorption propre du groupe benzoyle étant beaucoup plus grande que celle des acidyles aliphatiques, il était intéressant d'étudier l'influence de la substitution par ce groupe d'un hydrogène en β dans l' α -acétyl-phénylhydrazine. Nous avons constaté que la courbe d'absorption de la β -benzoyl- α -acétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.C_6H_5$ possède exactement la même forme que celles des autres α -acétyl-phénylhydrazines β -acidylées (fig. VI). Mais tandis que l'introduction d'un groupe acidyle aliphatique en β dans l' α -acétyl-phénylhydrazine provoque un déplacement de l'absorption vers l'ultra-violet, la benzoylation en β de l' α -acétyl-phénylhydrazine n'est accompagnée que d'un très léger déplacement de la courbe d'absorption vers le visible.

L'examen des courbes d'absorption de la β -benzoyl- α -acétyl-phénylhydrazine et de son isomère la β -acétyl- α -benzoyl-phénylhydrazine, montre que cette dernière a un spectre se rapprochant de celui de l' α -benzoyl-phénylhydrazine (figure VII) tandis que l'absorption de la première est sensiblement identique à celle de l' α -acétyl-phénylhydrazine (figure VI). Ceci montre l'influence prépondérante exercée dans la détermination du spectre des diacidyl-phénylhydrazines par le substituant situé en α , le groupe substituant en β n'ayant qu'une influence négligeable tout au moins en ce qui concerne la forme des courbes.

En résumé, l'étude des variations du spectre d'absorption de la phénylhydrazine provoquée par la substitution d'un ou de plusieurs hydrogènes par divers groupes acidylés aliphatiques ou aromatiques nous a montré que :

1° La substitution d'un hydrogène en position α modifie *profondément* le spectre d'absorption de la phénylhydrazine (forme et position de la courbe).

(*) La courbe de la N-méthylacétanilide a été empruntée à M^{re} RAMART et M^{re} A. WOHL (6).

2° La substitution d'un hydrogène en β ne modifie que légèrement le spectre d'absorption de la phénylhydrazine, le dérivé β substitué présentant une absorption semblable à celle de la phénylhydrazine.

3° La substitution des hydrogènes en α et β modifie *profondément* le spectre d'absorption de la phénylhydrazine, l'absorption du dérivé α , β -substitué étant conditionnée par le substituant en α .

Au cours de ce travail nous avons mesuré l'absorption des composés suivants :

β -acidyl-phénylhydrazines.

Phénylsemicarbazide $C_6H_5.NH.NH.CO.NH_2$.

β -formyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.COH$.

β -acétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$.

β -isobutyryl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH(CH_3)_2$.

β -triméthylacétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.C(CH_3)_3$.

β -crotonoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH=CH.CH_3$.

β -benzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$.

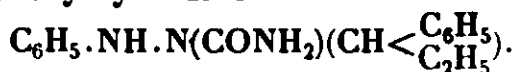
β -cinnamoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.NH.NH.CO.CH=CH.C_6H_5$.

β -alcoyl- β -acidyl-phénylhydrazines.

β -(1-phénylpropyl)- β -acétyl-phénylhydrazine



β -(i-phénylpropyl)- β -carbamyl-phénylhydrazine



α -acidyl-phénylhydrazines.

α -acétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH_2$.

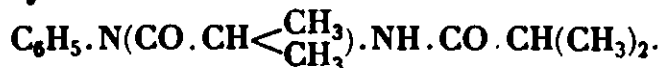
α -benzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5N.(CO.C_6H_5).NH_2$.

α , β -diacidyl-phénylhydrazines.

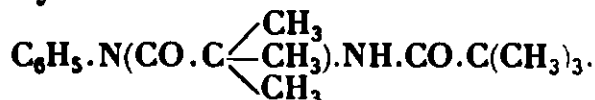
α , β -diformyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(COH).NH.COH$.

α , β -diacétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.CO.CH_3$.

α , β -diisobutyryl-phénylhydrazine



α , β -ditriméthylacétyl-phénylhydrazine



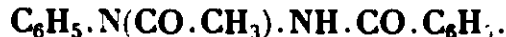
α , β -dibenzoyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$.

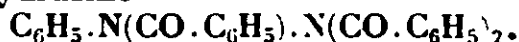
β -formyl- α -acétyl-phénylhydrazine $C_6H_5.N(CO.CH_3).NH.COH$.

β -acétyl- α -benzoyl-phénylhydrazine



β -benzoyl- α -acétyl-phénylhydrazine



Triacidylphénylhydrazine. β . β -dibenzoyl- α -benzoyl-phénylhydrazine

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Mesures d'absorption.*

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100 et N/1000 sauf dans le cas de la tribenzoylphénylhydrazine pour laquelle les concentrations utilisées ont été N/1000 et N/10.000 à cause de sa faible solubilité dans l'alcool.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption, et, en abscisses, les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

β -acidyl-phénylhydrazines et β -alcoyl- β -acidyl-phénylhydrazines. — Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption de la β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la β -triméthylacétyl-phénylhydrazine (courbe 2) et de la β -(1-phénylpropyl)- β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 3).

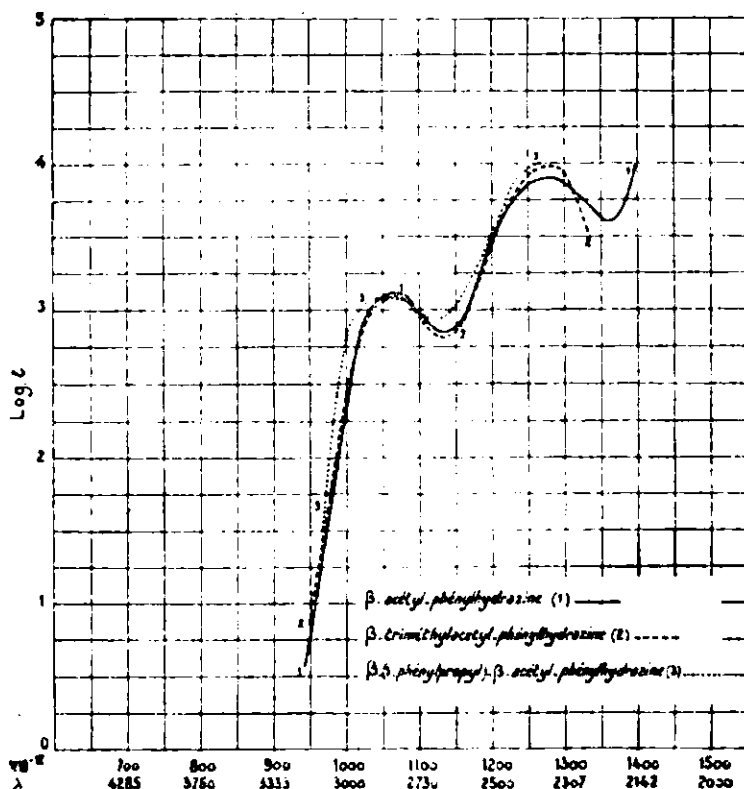


Fig 1

Ces trois composés qui possèdent des courbes tout à fait analogues (forme et position des bandes) doivent avoir la même structure, celle de la phénylhydrazide vraie, étant donné que cette forme

est la seule compatible avec la nature des substituants présents dans ces substances.

Sur la figure II nous avons représenté les courbes d'absorption de la β -formyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 2), de la β -isobutyryl-phénylhydrazine (courbe 3), de la β -triméthylacétyl-phénylhydrazine (courbe 4).

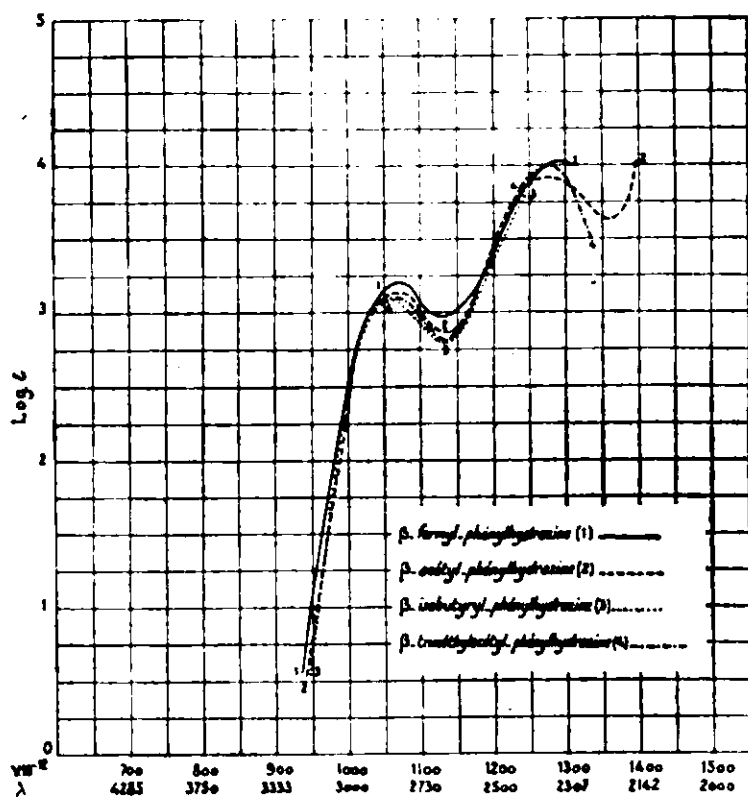


Fig 2

On constate que tous ces dérivés β -acidylés, dans lesquels l'acidyle est aliphatique, possèdent sensiblement la même absorption.

Nous avons constaté que l'absorption des β -acidyl-phénylhydrazines précédentes se rapproche plus de l'absorption de l'aniline que de celle de la phénylhydrazine comme on peut le voir sur la figure III où se trouvent tracées les courbes de la β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la phénylhydrazine (courbe 2) et de l'aniline (courbe 3). Remarquons que la courbe d'absorption de la phénylsemicarbazide (courbe 4), substance qui peut être considérée comme la phénylhydrazide de l'acide carbamique, est très voisine de celle des autres dérivés β -acidylés de la phénylhydrazine, ce qui montre que l'anhydride carbonique se comporte, à ce point de vue, comme les autres acides aliphatiques.

Après avoir étudié la variation de l'absorption de la phénylhydrazine apportée par l'introduction en β des différents acidyles aliphatiques précédents, c'est-à-dire de groupes acidyles dont l'absorption propre se trouve déplacée vers l'ultra-violet par rapport à celle de la phénylhydrazine, nous avons déterminé ensuite l'influence exercée par la substitution en β de groupements acidylés présentant

une absorption propre dans la région d'absorption de la phénylhydrazine. Nous avons ainsi étudié les spectres d'absorption de la

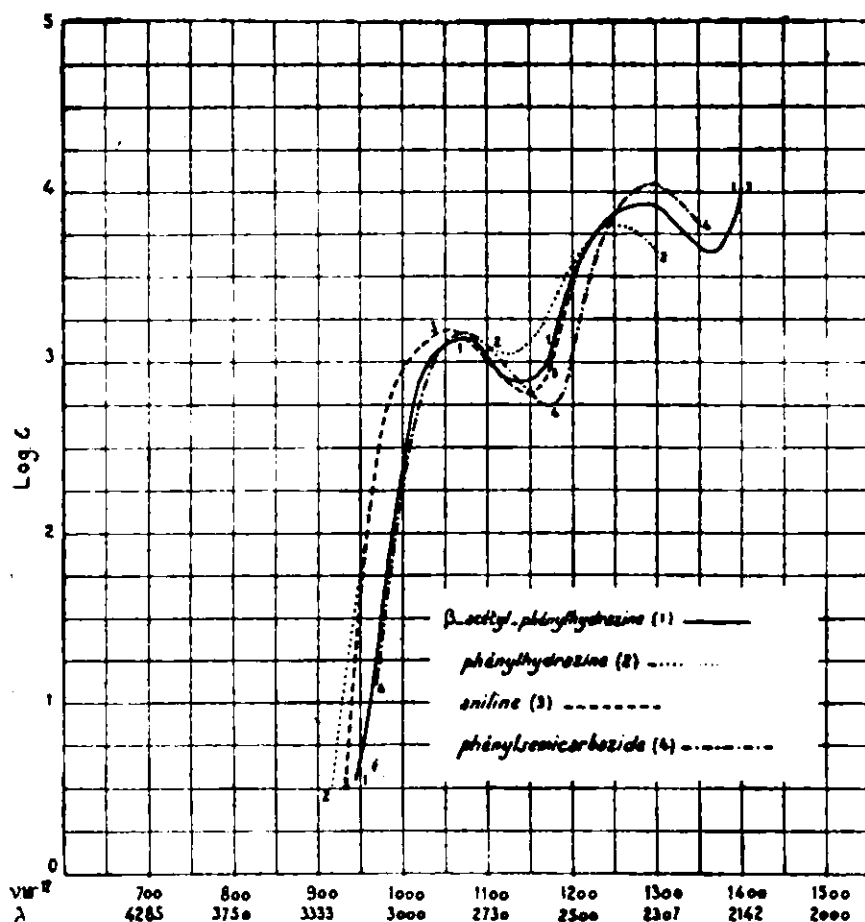


Fig 3

β -benzoyl-phénylhydrazine (fig. IV, courbe 1), de la β -crotonoyl-phénylhydrazine (fig. IV, courbe 2), de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine (fig. IV, courbe 3).

On constate que les courbes des β -benzoyl-phénylhydrazine et β -crotonoyl-phénylhydrazine sont sensiblement identiques et diffèrent de celles de l'aniline et des autres β -acidyl-phénylhydrazines étudiées précédemment.

Comme le montre la figure IV, les courbes des β -benzoyl-phénylhydrazine et β -crotonoyl-phénylhydrazine se trouvent plus près du visible que celle de l'aniline (courbe 6) et on note un élargissement de la première bande d'absorption.

L'effet identique apporté par la substitution des H en β de la phénylhydrazine par des radicaux crotonoyle et benzoyle se retrouve également lorsque l'on remplace un hydrogène fixé sur l'atome d'azote de l'aniline par ces mêmes radicaux, comme on peut le voir sur la figure IV où nous avons tracé les courbes d'absorption des anilides de l'acide crotonique (courbe 4) et benzoïque (courbe 5).

Sur cette même figure IV nous avons représenté le spectre d'absorption de la β -cinnamoyl-phénylhydrazine (courbe 3) ; en comparant cette courbe à celle de la β -benzoyl-phénylhydrazine (courbe 1),

on constate qu'il y a pour la première un élargissement très notable de la première bande d'absorption avec un déplacement important vers le visible et une forte augmentation de la sensibilité.

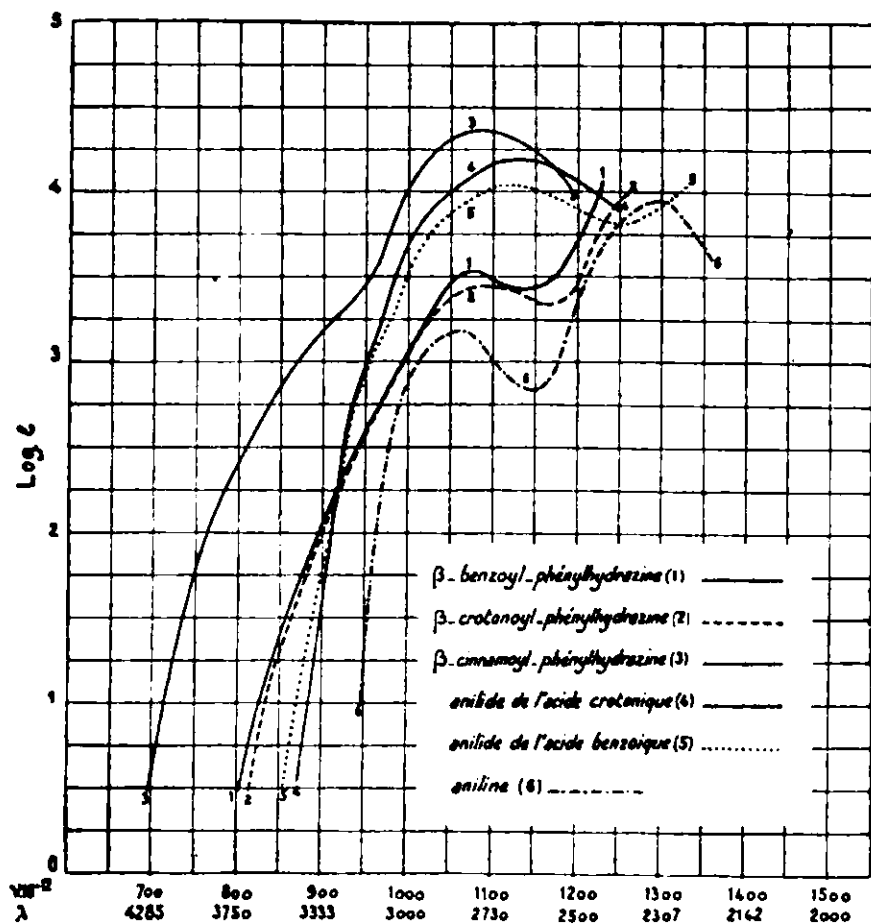


Fig. 4

β -alcenyl- β -acidyl-phénylhydrazines. — Sur la figure V nous avons représenté les courbes d'absorption de la β -(1-phénylpropyl)- β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la β -(1-phénylpropyl)- β -carbamyl-phénylhydrazine (courbe 2), de la β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 3) et de la phénylsemicarbazide (courbe 4).

En comparant ces courbes on constate que l'alcoylation en β de la β -acidyl-phénylhydrazine est sensiblement sans influence.

α -acidyl-phénylhydrazines, α , β -diacidyl-phénylhydrazines et triacidyl-phénylhydrazine. — Sur la figure VI se trouvent tracées les courbes d'absorption de la α -acétyl-phénylhydrazine (courbe 2) et de la α , β -diacétyl-phénylhydrazine (courbe 3). Ces courbes qui présentent une forme identique sont constituées, dans l'ultra-violet moyen, par une seule branche ascendante. La courbe du dérivé disubstitué est déplacée vers l'ultra-violet de près de 150 Å par rapport à celle du dérivé α -acétylé.

Sur la figure VI nous avons également représenté la courbe d'absorption de la β -acétyl-phénylhydrazine (courbe 1) dont la forme est très différente de celle des courbes des substances précédentes,

Sur la figure VIII nous donnons les spectres des phénylhydrazines α,β -diacidylées (acidyles aliphatiques). Les courbes des α,β -diacétyl-phénylhydrazine (courbe 2), α,β -di-isobutyryl-phénylhydrazine (courbe 3) et α,β -ditriméthylacétyl-phénylhydrazine (courbe 4) sont sensiblement identiques, celle de la α,β -diformyl-phénylhydrazine (courbe 1) se différenciant des précédentes par une légère variation dans la position et dans la valeur de l'intensité d'absorption.

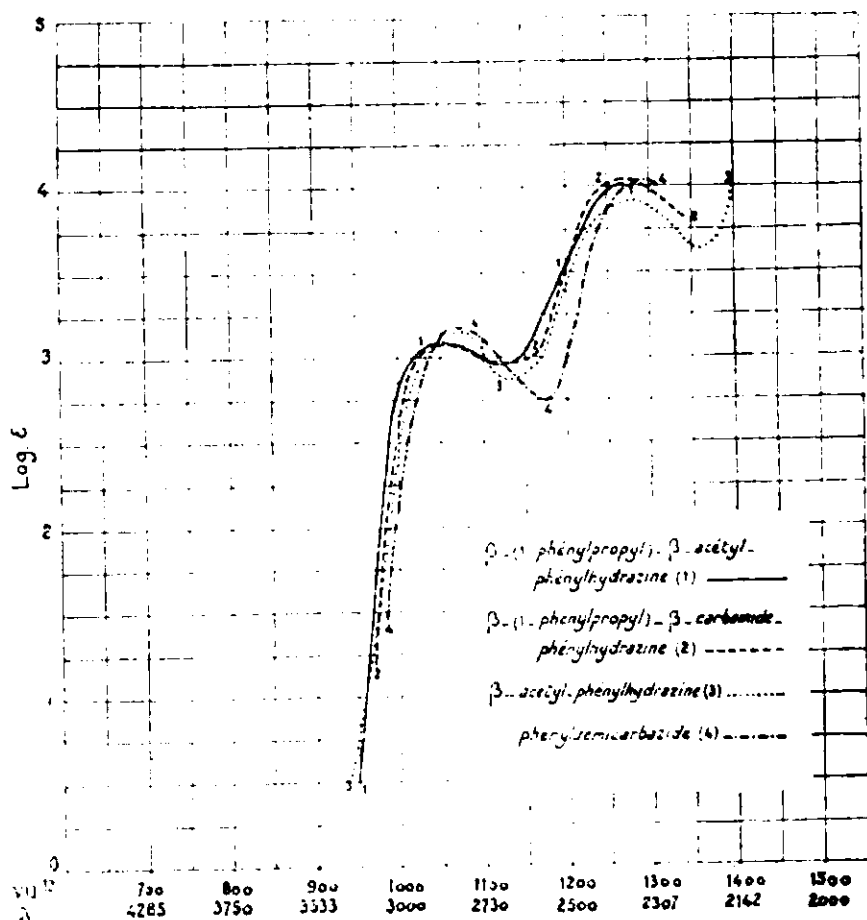


Fig 5

Remarquons que le groupe triméthylacétyle s'introduit beaucoup plus difficilement que les autres radicaux aliphatiques, cependant on ne note pas de différence sensible entre l'absorption des triméthylacétyl-phénylhydrazines et celle des phénylhydrazines substituées par ces autres radicaux aliphatiques.

Il est à remarquer que la β -formyl- α -acétyl-phénylhydrazine qui ne diffère de la α,β -diacétyl-phénylhydrazine que par le remplacement, en β , du groupe acétyle par un substituant formylé possède la même absorption que ce dernier comme le montrent les courbes 3 et 4 de la figure VI.

D'autre part la comparaison des spectres d'absorption de l' α,β -diacétyl-phénylhydrazine (figure VI, courbe 3) et de la β -benzoyl- α -acétyl-phénylhydrazine (figure VI, courbe 5) montre que ces deux composés possèdent des courbes d'absorption identiques

quant à la forme, l'introduction en β du groupe benzoyle se traduisant seulement par un déplacement de la courbe d'absorption vers le visible.

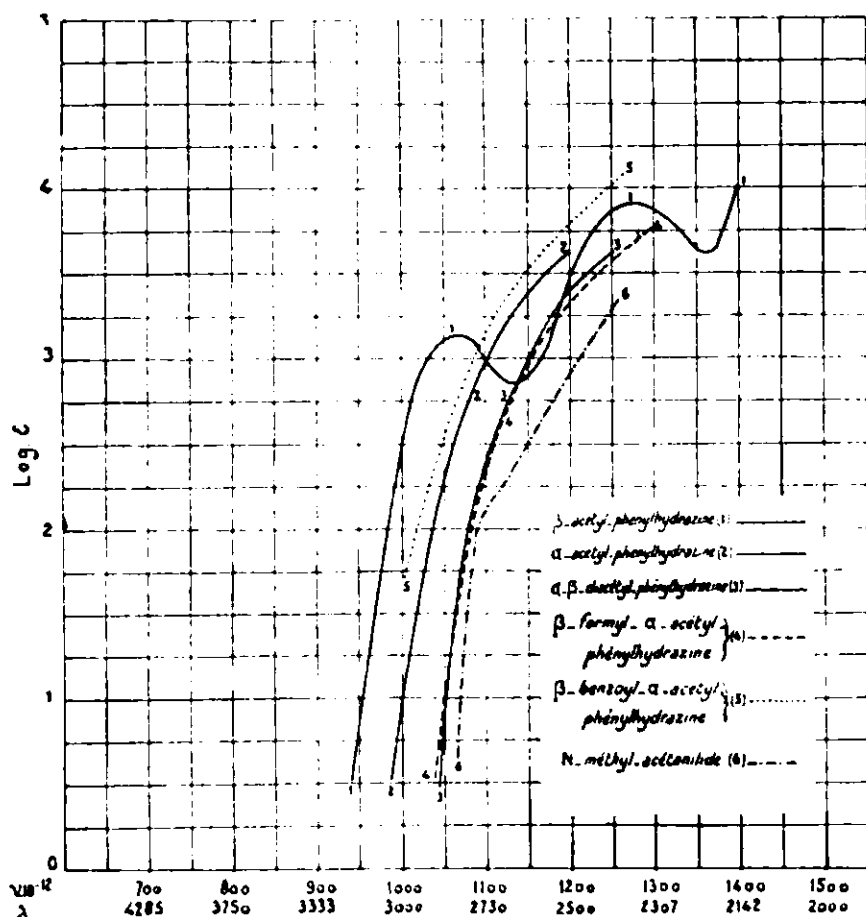


Fig 6

Sur la figure VII se trouvent représentées les courbes d'absorption de la α -benzoyl-phénylhydrazine (courbe 2), de la α , β -dibenzoyl-phénylhydrazine (courbe 3) et de la tribenzoyl-phénylhydrazine (courbe 6). Comme dans le cas des dérivés α - et β -acétylés de la phénylhydrazine, on constate une différence dans la forme des courbes d'absorption de la β -benzoyl-phénylhydrazine (courbe 1) et de l' α -benzoyl-phénylhydrazine (courbe 2).

Les courbes de la α , β -dibenzoyl-phénylhydrazine et de la tribenzoyl-phénylhydrazine possèdent la même forme et sont constituées, comme dans le cas des α , β -diacidyl-phénylhydrazines, par une branche ascendante, la courbe du dérivé tribenzoylé se trouvant située plus près du visible que celle du dérivé α , β -dibenzoylé; l'intensité de l'absorption est plus grande dans le cas de la tribenzoyl-phénylhydrazine.

Si nous comparons ces courbes à celles des phénylhydrazines α , β -disubstituées par des acidyles aliphatiques (figure VIII, courbes 1, 2, 3 et 4), nous voyons que ces dernières correspondent à des substances beaucoup plus transparentes (déplacement des courbes vers l'U.-V. de plus de 400° Å et augmentation notable du coefficient d'absorption).

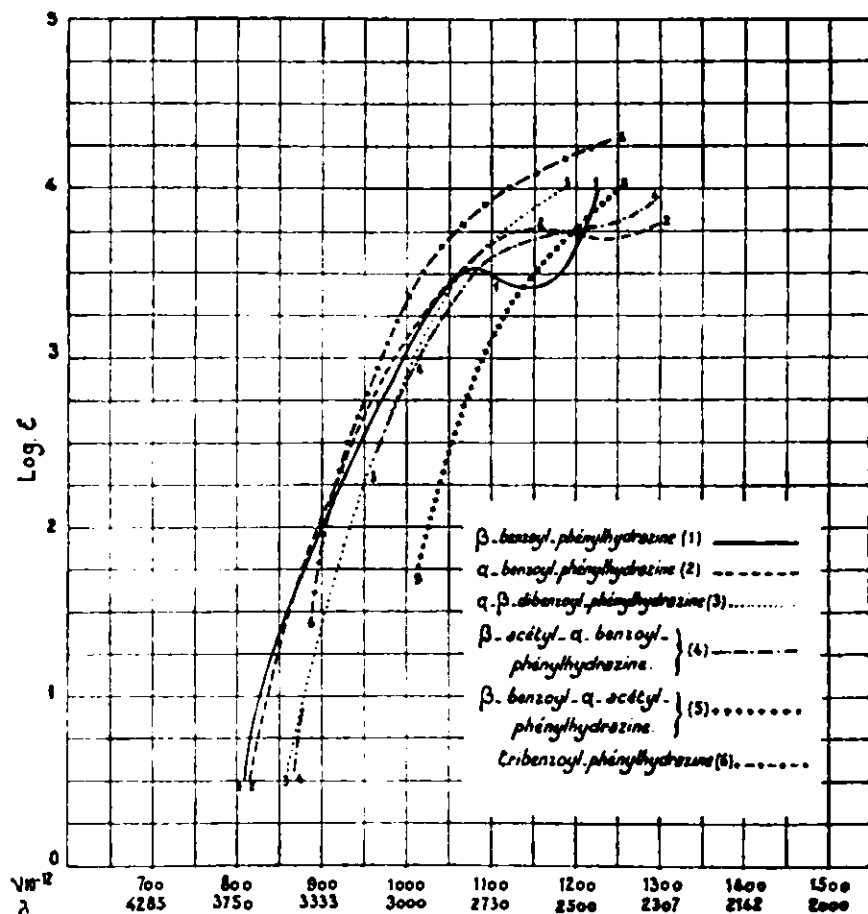


Fig. 7

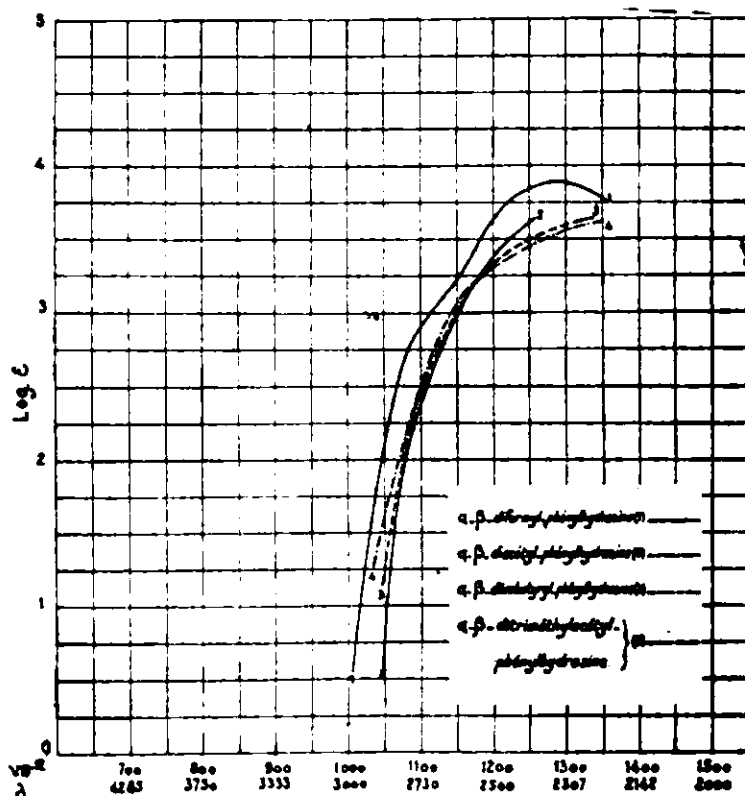


Fig. 8

Nous avons également représenté sur la figure VII le spectre d'absorption de la β -acétyl- α -benzoyl-phénylhydrazine (courbe 4). La comparaison de cette courbe avec celle de la α , β -dibenzoyl-phénylhydrazine (courbe 3) montre qu'elles sont sensiblement identiques. Comme dans le cas des dérivés β -acidylés de la α -acétyl-phénylhydrazine (β -formyl- α -acétyl-phénylhydrazine et β -acétyl- α -acétyl-phénylhydrazine), on peut remarquer que la nature du substituant en β est sans influence dans la détermination de l'absorption du composé disubstitué, l'influence prépondérante étant exercée par le substituant en α , tout au moins en ce qui concerne la forme : par exemple la courbe de la β -acétyl- α -benzoyl-phénylhydrazine et celle de la β -benzoyl- α -acétyl-phénylhydrazine sont tout à fait différentes (figure VII, courbes 4 et 5).

En résumé, l'étude de l'absorption des dérivés substitués de la phénylhydrazine nous permet aisément de discerner au moyen de leurs courbes d'absorption les dérivés β -substitués des dérivés α et α , β -substitués; les dérivés β -substitués, n'ayant pas dans l'acidyle de double liaison en position conjuguée vis-à-vis du C=O, possèdent des courbes d'absorption analogues à celle de l'aniline.

II. — Préparation et purification des substances.

Les β -acidylphénylhydrazines ont été obtenues par condensation d'une molécule d'acide ou de ses dérivés (chlorure, anhydride) avec une molécule de phénylhydrazine dans un solvant neutre ou sans solvant.

Les phénylhydrazines α , β -disubstituées ont été préparées à partir du dérivé β -substitué par action d'une molécule d'acide ou de ses dérivés (chlorure, anhydride) tout d'abord directement tantôt en présence d'un solvant neutre.

La préparation des dérivés α -substitués est plus difficile et très délicate; on ne peut obtenir ces dérivés que par des méthodes indirectes.

A. β -acidyl-phénylhydrazines et β -acidyl- β -alcoyl-phénylhydrazines.

β -Formyl-phénylhydrazine P. F. 145-146°. Ce corps a été préparé en chauffant, pendant un temps très court, une molécule de phénylhydrazine et quatre molécules d'acide formique à 50 0/0 (7). Il a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Phénylsemicarbazide P. F. 172°. Obtenue par action d'une solution aqueuse de cyanate de potassium pur sur une solution acétique diluée de phénylhydrazine (8), cette substance a été purifiée par des cristallisations dans l'alcool.

β -Acétyl-phénylhydrazine P. F. 129°. Ce corps a été préparé en mélangeant à froid des quantités équimoléculaires d'anhydride acétique et de phénylhydrazine (9); il a été ensuite purifié par des cristallisations dans l'alcool.

β -Isobutyryl-phénylhydrazine P. F. 145°. Cette substance a été obtenue en chauffant à 150° un mélange, en quantités équimolé-

culaires, d'acide isobutyrique et de phénylhydrazine (10). La purification a été réalisée par des cristallisations dans l'alcool dilué.

β-Triméthylacétyl-phénylhydrazine P. F. 134°. Ce produit a été préparé en chauffant très longtemps vers 155° un mélange, en quantités équimoléculaires, d'acide triméthylacétique et de phénylhydrazine. Ce même composé a été obtenu par action d'une molécule de chlorure de l'acide triméthylacétique sur deux molécules de phénylhydrazine en solution benzénique.

C'est un produit incolore très soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, le dioxane, l'acétate d'éthyle; soluble dans l'éther; peu soluble dans le tétrachlorure de carbone à froid et soluble à chaud dans ce même solvant; enfin il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

La *β*-triméthylacétyl-phénylhydrazine a été purifiée par des cristallisations dans l'alcool à 50 0/0.

Analyse. (Dumas) $C_{11}H_{15}ON_2$ Cal. : 14,6. — Tr. : 15,0.

Le chlorure de l'acide tryméthylacétique a été obtenu avec un très bon rendement en chauffant jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, un mélange d'une molécule d'acide triméthylacétique en solution dans l'éther de pétrole et de cinq molécules de chlorure de thionyle. La distillation du produit de la réaction faite avec une colonne à pointes de 20 cm. à 6 plateaux de H. Vigreux permet de bien séparer l'excès de chlorure de thionyle du chlorure d'acide (P. Eb. 104°).

L'acide triméthylacétique a été préparé (11) par action du gaz carbonique sur une solution étherée de $(CH_3)_3C.Mg.Cl$.

β-Crotonoyl-phénylhydrazine P. F. 190°. Préparé par action d'une molécule de chlorure de crotonyle sur deux molécules de phénylhydrazine en solution étherée (12), ce produit a été purifié par des cristallisations dans le chloroforme puis dans l'éther dans lequel il est très peu soluble.

Le chlorure de crotonyle (P. Eb. 124°) a été préparé (13) en chauffant au bain-marie, en solution dans l'éther de pétrole, un mélange d'une molécule d'acide crotonique et de quatre molécules de chlorure de thionyle jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique. La séparation de l'excès de chlorure de thionyle a été faite comme pour le chlorure de l'acide triméthylacétique.

Nous avons obtenu l'acide crotonique (14) (P. F. 72°), avec un rendement supérieur à 80 0/0 (au lieu de 52 0/0 indiqué par Scheibler et Magasanik), en faisant arriver un excès de vapeurs d'aldéhyde acétique dans un mélange de 100 g. d'acide malonique desséché, 135 g. d'alcool absolu et 85 g. de pyridine fraîchement distillée sur de la potasse. L'addition de l'aldéhyde acétique étant terminée à la température ordinaire, on chauffe ensuite quelques heures au bain-marie. Le traitement ultérieur a été identique à celui indiqué par Scheibler et Magasanik.

β-Benzoyl-phénylhydrazine P. F. 172°. Ce produit a été obtenu par action du chlorure de benzoyle sur une solution étherée refroidie de deux molécules de phénylhydrazine (15).

Cette substance a été purifiée par des cristallisations dans l'alcool puis dans l'éther où elle est très difficilement soluble.

β -Cinnamoyl-phénylhydrazine P. F. 187°. Ce composé a été préparé par action d'une molécule de chlorure de l'acide cinnamique sur une solution étherée de deux molécules de phénylhydrazine. Il a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool et l'acétate d'éthyle.

Le chlorure de l'acide cinnamique a été obtenu avec un très bon rendement en chauffant, au bain-marie, un mélange d'une molécule d'acide cinnamique et de trois molécules de chlorure de thionyle. (P. Eb. 135°/15 mm.).

B. *β -Alcoyl- β -acidyl-phénylhydrazines.*

La *β -(1-phénylpropyl)- β -acétyl-phénylhydrazine* (P. F. 133°) et la *β -(1-phénylpropyl)- β -carbamyl-phénylhydrazine* (P. F. 126°) ont été respectivement obtenues par action de l'anhydride acétique et de l'acide cyanique sur la *β -(1-phénylpropyl)-phénylhydrazine* (16).

Ces produits ont été purifiés par des cristallisations dans l'alcool dilué.

C. *α -Acidyl-phénylhydrazines.*

α -Acétyl-phénylhydrazine P. F. 126°. Obtenue par hydrolyse chlorhydrique de la *β -formyl- α -acétyl-phénylhydrazine* (17) cette substance a été purifiée par des cristallisations dans le benzène suivies de lavages à l'éther.

α -Benzoyl-phénylhydrazine P. F. 72°. Ce produit a été préparé par introduction de gaz chlorhydrique dans une solution alcoolique refroidie de dérivé benzoylé de la phénylhydrazone de l'aldéhyde acétique, et neutralisation ultérieure du chlorhydrate de l' *α -benzoyl-phénylhydrazine* (18). Il a été purifié par des cristallisations dans l'alcool dilué et dans l'éther de pétrole additionné de très peu d'éther.

D. *α , β -Diacidyl-phénylhydrazines.*

α , β -Di-formyl-phénylhydrazine. P. F. 127°. Cette substance a été préparée en chauffant pendant plusieurs heures au bain-marie un mélange de *β -formyl-phénylhydrazine* avec un excès d'acide formique pur. La purification a été faite par des cristallisations dans l'alcool absolu et dans le benzène additionné d'un peu d'alcool.

α , β -Di-acétyl-phénylhydrazine P. F. 107-108°. La préparation de ce composé a été réalisée en chauffant au bain-marie un excès d'anhydride acétique avec la *β -acétyl-phénylhydrazine* (19).

Ce produit a été purifié par des cristallisations dans le benzène suivies de lavages à l'éther.

α , β -Di-isobutyryl-phénylhydrazine P. F. 158° Ce corps a été obtenu en chauffant au bain-marie un excès de chlorure d'isobutyryle avec la phénylhydrazine en solution benzénique. Cette substance a été purifiée par des cristallisations successives dans l'alcool

méthyllique, le benzène additionné d'un peu d'alcool et l'alcool éthylique.

α.β-Ditriméthylacétyl-phénylhydrazine P. F. 187°. Ce produit a été préparé en chauffant au bain-marie pendant une heure un mélange d'une molécule de β-triméthylacétyl-phénylhydrazine en solution dans la pyridine et d'un léger excès de chlorure de l'acide triméthylacétique. Le produit de la réaction est ensuite versé sur de la glace. L'*α.β*-ditriméthylacétyl-phénylhydrazine cristallise et on l'obtient avec un rendement presque quantitatif.

Nous avons essayé de préparer ce même produit en utilisant les méthodes employées pour la préparation des phénylhydrazines *α.β*-disubstituées précédemment décrites. Même en augmentant beaucoup la durée et la température du chauffage (par l'emploi d'autres solvants : toluène, xylène) nous avons toujours récupéré la matière première la β-triméthylacétyl-phénylhydrazine.

C'est une substance incolore qui est très soluble dans l'alcool, l'acétate d'éthyle, le dioxane; soluble dans le benzène, l'éther, le chloroforme; peu soluble dans le tétrachlorure de carbone à froid et soluble à chaud dans ce même solvant; il est insoluble dans l'eau et l'éther de pétrole.

Ce produit a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool très dilué puis dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

Analyse (Dumas) $C_{14}H_{16}O_2N_2$, Cal. : 10,1. — Tr. : 9,9.

α.β-Dibenzoyl-phénylhydrazine P. F. 183°. Il a été obtenu par chauffage au bain-marie, jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, d'une solution benzénique de β-benzoyl-phénylhydrazine et d'un excès de chlorure de benzoyle (20). Ce produit, qui est insoluble dans le benzène et l'éther, a été purifié par des cristallisations dans l'alcool,

β-Formyl-α-acétyl-phénylhydrazine P. F. 78°. Cette substance a été préparée par chauffage au bain-marie d'un mélange, en quantités équimoléculaires, de β-formyl-phénylhydrazine et d'anhydride acétique (21).

En purifiant ce produit par des cristallisations dans le benzène, nous l'avons obtenu sous forme de très belles petites aiguilles soyeuses; il est très soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther.

β-Acétyl-α-benzoyl-phénylhydrazine P. F. 153°. Ce composé a été obtenu en chauffant au bain-marie une solution benzénique de β-acétyl-phénylhydrazine et de chlorure de benzoyle (22). Ce produit a été purifié par des cristallisations dans l'alcool dilué.

β-Benzoyl-α-acétyl-phénylhydrazine P. F. 114°. Ce produit a été obtenu en chauffant une heure au bain-marie un mélange, en quantités équimoléculaires, de β-benzoyl-phénylhydrazine et de chlorure d'acétyle en solution dans la pyridine. Le produit de la réaction est ensuite versé sur de la glace.

La β-benzoyl-α-acétyl-phénylhydrazine cristallise très difficilement. C'est une substance incolore qui est très soluble dans l'alcool, l'éther, le benzène; elle est insoluble dans l'eau et l'éther de

pétrole. Nous l'avons obtenue cristallisée d'une solution hydro-alcoolique.

Analyse (Dumas) $C_{11}H_{11}O_3N_2$, Calc. : 44,0. — Tr. : 44,0.

D. Triacidyl-phénylhydrazines.

β . β -Dibenzoyl- α -benzoyl-phénylhydrazine P. F. 201-202°. Cette substance a été obtenue par traitement de la phénylhydrazone de l'aldéhyde acétique par un excès de chlorure de benzoyle et d'une solution aqueuse de soude à 10 0/0 en présence d'éther. On agite ce mélange, en refroidissant, jusqu'à disparition de l'odeur de chlorure de benzoyle (23).

Ce corps a été purifié par des cristallisations dans l'alcool, solvant dans lequel il est beaucoup moins soluble que les dérivés de la phénylhydrazine mono- et di-benzoylés.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) M^{lle} D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim.* 1936, 3, 909.
- (2) PANOS GRAMMATICAKIS, *C. R.*, 1938, 207, 239.
- (3) M^{me} RAMART, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, t. 2, p. 59, Paris, 1934.
- (4) DE VRIES, *Ber.* 1894, 27, 1521.
- (5) M^{me} RAMART, *Traité de Chimie Organique de V. Grignard*, t. 2, p. 123, Paris, 1934.
- (6) M^{me} RAMART et M^{lle} A. WOHL, *C. R.*, 1933, 196, 120.
- (7) DE VRIES, *Ber.*, 1894, 27, 1522. — BAMEERGER, *Ber.*, 1897, 30, 1264.
- (8) FISCHER, *Lieb. Ann.*, 1878, 190, 113. — WIDMAN, *Ber.*, 1893, 26, 2613.
- (9) FISCHER, *Lieb. Ann.*, 1878, 190, 130.
- (10) BRUNNER, *Monatsh.*, 1897, 18, 97.
- (11) *Synthèses Organiques*, p. 94, Paris, 1935.
- (12) RUPE, METZ, *Ber.*, 1903, 36, 1100.
- (13) STAUDINGEH, BECKER, HIEZEL, *Ber.*, 1916, 49, 1991.
- (14) SCHIEBLER, MAGASANIK, *Ber.*, 1915, 48, 1814.
- (15) FISCHER, *Lieb. Ann.*, 1878, 190, 125.
- (16) PANOS GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. (Thèse de Doctorat, Paris, Jouve 1938.)
- (17) BEHREND, REINSEBERG, *Lieb. Ann.*, 1910, 377, 208.
- (18) LOCKMAN, *Ber.*, 1910, 43, 2226.
- (19) MICHAELIS et SCHMIDT, *Lieb. Ann.*, 1889, 252, 303.
- (20) FISCHER, *Lieb. Ann.*, 1878, 190, 128.
- (21) BEHREND, REINSEBERG, *Lieb. Ann.*, 1910, 377, 207.
- (22) PELLIZARI, *Gazz.*, 1911, 41, II, 38.
- (23) LOCKMAN, LIESCHER, *Lieb. Ann.*, 1902, 342, 35.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

N° 188. — Amides d'acides glycidiques doués de propriétés hypnotiques. Étude de la réaction Claisen-Darsena; par Ernest FOURNEAU et J. R. BILLETER.

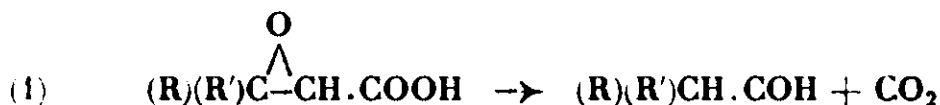
(30.5.1939.)

Les esters glycidiques possédant un carbone tétrasubstitué de la forme $(R)(R')C \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \end{smallmatrix} CHCO_2C_2H_5$ fournissent des amides quand on les traite par l'ammoniac à froid tandis que la fonction oxyde d'éthylène n'est pas atteinte. Avec les amines secondaires, la formation des amides eux-mêmes n'a pas lieu. D'autre part, la fonction oxyde d'éthylène, qui réagit d'habitude si facilement sur l'ammoniac et les amines est, dans le cas des esters glycidiques du type ci-dessus, particulièrement résistante, et les amines secondaires (par exemple diéthylamine, diméthylamine) ne réagissent qu'à une température élevée pour donner non pas des amides d'acides aminoalcools, mais des esters à chaîne éthylénique.

L'acide bromhydrique agit sur les amides glycidiques d'une façon tout à fait anormale.

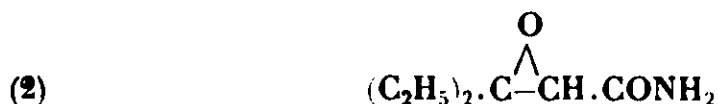
Les amides à carbone tétrasubstitué possèdent des propriétés hypnotiques très nettes.

Les acides glycidiques ont jusqu'ici trouvé leur application exclusive dans le domaine de la parfumerie; ils servent, en effet, à préparer des aldéhydes en partant des cétones ou des aldéhydes de poids moléculaire inférieur :



Cependant, grâce à leur fonction oxyde d'éthylène il semblait qu'en les traitant par des amines on pouvait obtenir des acides contenant à la fois une fonction alcoolique et une fonction aminée, c'est-à-dire les fonctions de l'ecgonine : noyau de la cocaïne. Or, de ce point de vue, les acides glycidiques ont été peu utilisés dans des travaux de synthèse, bien que, déjà en 1907, l'un de nous eût signalé l'intérêt de grouper sur des molécules très simples les fonctions essentielles de la cocaïne et qu'il eût effectivement tenté un essai dans ce sens en partant de l'acide phénylchlorolactique et de l'acide chloro-oxyisobutyrique. Il a montré, en passant, que l'action des amines sur le phénylchlorolactate d'éthyle donnait naissance à l'ester phénylglycidique, mettant en évidence, pour la première fois, le produit intermédiaire de l'action des amines sur les chlorhydrines.

Enfin plusieurs amides non glycidiques ont trouvé, en médecine, un emploi étendu, en particulier l'adoline, le neuronal, le bromural, etc. Or, si l'on considère la formule de l'amide de l'acide diéthylglycidique, par exemple :



on ne peut qu'être frappé de voir sa ressemblance avec l'adaline, ressemblance qui serait encore plus grande si on introduisait dans la molécule un atome de brome en traitant l'amide glycidique par l'acide bromhydrique de façon à préparer l'amide suivant :

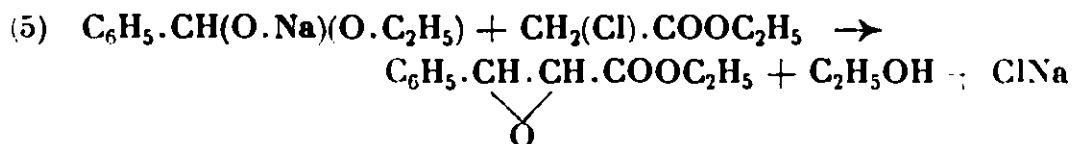
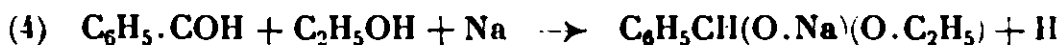


C'est justement pour réaliser la synthèse de substances identiques ou homologues des deux amides que nous venons de citer [(2) et (3)] que nous nous sommes proposé de préparer quelques amides glycidiques. Nous avons été amenés, au cours de notre travail, à étudier de près la préparation des esters glycidiques et, si nous n'apportons rien de tout à fait nouveau dans ce domaine déjà exploré par d'éminents chimistes, nous espérons avoir fixé de bonnes conditions de rendement et donné quelques arguments en faveur de l'hypothèse qui nous semble la plus convenable pour expliquer le mécanisme compliqué de la réaction Darzens-Claisen.

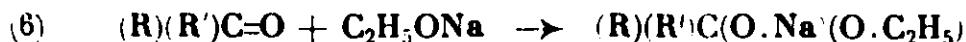
Au cours de nos essais nous avons remarqué que l'ester phénylglycidique se distinguait des autres esters glycidiques de la série grasse par une aptitude toute particulière à réagir avec les amines et l'un de nous a tout spécialement étudié ces dérivés aromatiques.

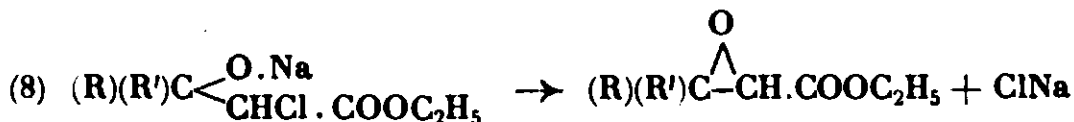
Le mode de préparation des esters glycidiques le plus anciennement connu est dû à Glaser (1) (1868) ; il consiste à traiter par la soude un acide hydroxyhalogéné, en l'espèce l'acide chlorohydrocinnamique ou phénylchlorolactique. Mélikoff (2) (1879) a appliqué la méthode de Glaser à un acide de la série grasse : l'acide chloroxypropionique, et Prentice (3) (1896) : à la préparation de l'acide diméthylglycidique.

Erlenmeyer (4), le premier, lit connaître une réaction tout à fait différente laquelle, perfectionnée par Darzens (5), et par Claisen (6), devint rapidement une des plus fécondes de la chimie organique. Erlenmeyer prépare l'ester phénylglycidique en condensant le chloroacétate d'éthyle avec le benzaldéhyde au moyen du sodium en présence d'alcool. Il pense que la réaction se fait en deux temps et que l'alcool y intervient :



Darzens et Claisen proposent également des mécanismes de réaction qui font intervenir, soit l'alcool quand on met en œuvre l'éthylate de sodium (Darzens), soit l'amidure de sodium (Claisen). Il se fait un produit intermédiaire halogéné qui provient, dans le cas de l'éthylate de sodium, du remplacement de OC_2H_5 par un reste chloracétique, suivant les formules :





Il faut remarquer, et c'est important pour l'explication de la réaction, qu'il se fait toujours, à côté de l'ester glycidique, un ester éthyénique halogéné: $(R)(R')C=CCl.CO_2C_2H_5$ dont la formation serait due, d'après Claisen, à ce que le produit d'addition figuré par l'équation (7) perd, soit une molécule de chlorure de sodium, soit une molécule de soude pour donner l'ester glycidique ou l'ester chloroéthylénique. Quoi qu'il en soit la présence de ce dérivé chloré à côté de l'ester glycidique est en faveur de l'addition de l'ester chloroacétique avec le sel de sodium du demi-acétal de l'aldéhyde ou de la cétone mis en œuvre.

Rutowsky et Dajew (7) ne croient pas à la fixation des restes d'alcool; ils supposent qu'il se fait tout simplement l'énolate de sodium de la cétone ou de l'aldéhyde.

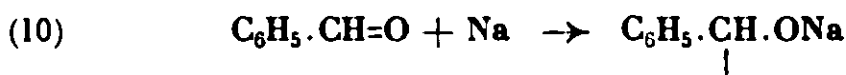


L'énolate réagit ensuite avec le chloroacétate d'éthyle pour fournir l'ester glycidique dans le sens des formules (7) et (8).

Nous avons nous-mêmes préparé quelques esters glycidiques en faisant agir le chloroacétate d'éthyle sur une cétone préalablement sodé par le sodium en l'absence de toute trace d'alcool. Les rendements sont un peu meilleurs que ceux que l'on atteint par la méthode de Darzens.

Il est cependant des aldéhydes et des cétones qui ne peuvent exister sous la forme énolique et pour lesquels, par conséquent, la formation d'énolate métallique doit être éliminée. Mais ces aldéhydes et ces cétones donnent aussi des esters glycidiques quand on les condense avec le chloracétate d'éthyle par le moyen du sodium. Ces cétones et ces aldéhydes non énoles dissolvent également le sodium, mais très lentement, et l'on n'observe aucun dégagement d'hydrogène. On obtient ainsi des dérivés métalliques, solubles dans l'éther, dont les solutions sont fortement écolorées.

Rutowsky et Dajew pensent qu'ils possèdent un carbone trivalent et il est difficile, du reste, d'expliquer autrement la formation de ces corps.

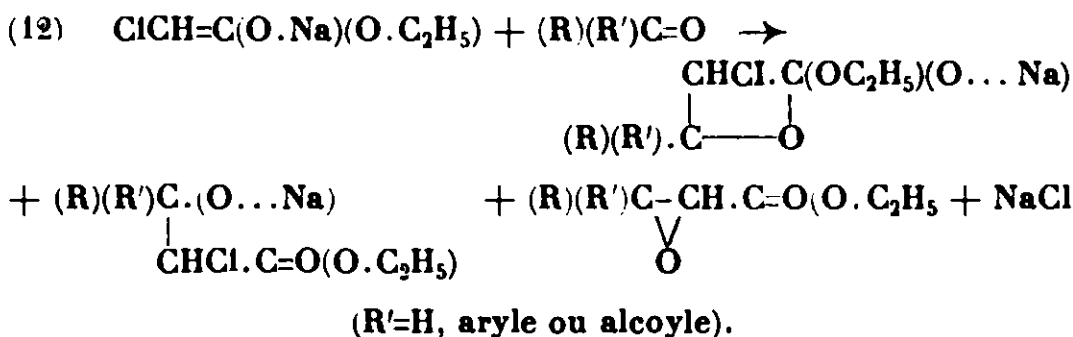


Ces substances fixent facilement le chloroacétate d'éthyle avec élimination d'hydrogène et fournissent des esters glycidiques. Nous insistons sur le fait que le départ d'hydrogène n'a lieu qu'au moment où on ajoute le chloroacétate d'éthyle.

Scheibler (8) pense qu'il n'y a qu'une explication de la réaction, que la cétone ou l'aldéhyde soit énolisable ou non : d'après lui ce n'est ni la cétone ni l'aldéhyde qui fixent le sodium mais bien le chloracétate d'éthyle sous sa forme énolique :

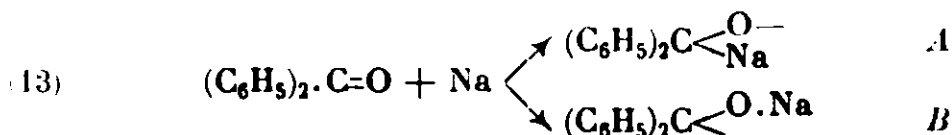


C'est donc sur l'énolate de sodium du chloracétate d'éthyle que réagit l'aldéhyde ou la cétone :

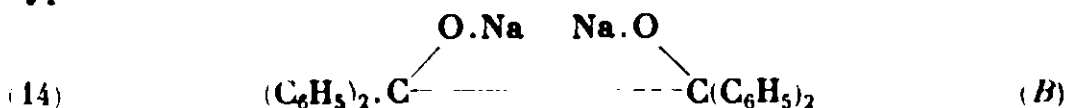


Pour concilier son hypothèse avec ce fait qu'on peut très bien préparer un ester glycidique en faisant agir le chloracétate d'éthyle sur le dérivé sodé des cétones ou des aldéhydes énolisés, Scheibler admet que la première réaction qui se produit, quand on met en présence l'énolate sodique d'une cétone et le chloracétate d'éthyle, est l'énolisation de ce dernier avec régénération de la cétone. Malheureusement on n'a pas réussi jusqu'à présent à préparer un ester glycidique à l'aide de l'énolate sodique du chloracétate d'éthyle pour la raison très simple que cet énolate n'a jamais pu être isolé. Rien ne prouve qu'il se fasse, même momentanément. Il semble donc que le mécanisme proposé par Rutowsky et Dajew, bien que l'hypothèse d'un carbone trivalent soit un peu surprenante, a l'avantage de la simplicité.

Nous avons donc repris l'expérience de Rutowsky et Dajew et nous avons dissous la benzophénone dans l'éther anhydre en présence de sodium. Le sodium disparaît peu à peu et la coloration devient rouge brun. On n'observe pas le moindre dégagement d'hydrogène ; la température ne varie pas. Le sodium peut se fixer de deux manières sur la benzophénone :



Deux molécules de chacun de ces corps peuvent s'associer, soit par l'oxygène, soit par le carbone. Nous admettons cette seconde hypothèse :



Le mélange de la cétone et du chloracétate d'éthyle est dissous dans une fois son volume d'éther. On fait tomber cette solution goutte à goutte dans un ballon muni d'un réfrigérant et contenant le sodium en fil plongé dans l'éther. Dès l'introduction des premières gouttes, le sodium est attaqué et le dégagement d'hydrogène commence. La température augmente. On refroidit soigneusement. La réaction dure environ trois heures. La solution est devenue rouge brun. On la laisse reposer une nuit, puis on la chauffe deux ou trois heures à l'ébullition avant de verser dans l'eau. On décante la couche étherée, on la lave à l'eau jusqu'à ce qu'elle soit décolorée, on la sèche, et on chasse l'éther, puis on fractionne.

1^{re} fraction. Jusqu'à 110°/13 mm., puis 123°/0,92 mm. 23 g.
2^e fraction. 118-122°/0,9 mm. 34 g.

La plus grande partie de la seconde fraction a passé à 119°/0,9 mm.

La première fraction est traitée par le bisulfite de sodium. On récupère ainsi 14 g. de cétone (26 g. de produit bisulfite).

Rendement 41 0/0, et en tenant compte que 36 g. de cétone seulement sont entrés en réaction ; 57 0/0.

Nous avons également préparé l'ester glycidique correspondant à la décaline en opérant exactement dans les mêmes conditions et nous avons obtenu 29 g. de l'ester glycidique bouillant à 131-132° 0,6 mm. soit avec des rendements de 71 0/0 si on tient compte de la cétone récupérée.

La préparation des amides glycidiques a été décrite précédemment (*). Nous n'y reviendrons pas sauf pour préciser un point intéressant : c'est que la préparation d'amides substitués, par réaction des amines sur les esters glycidiques, ne se fait que dans des cas très rares avec de mauvais rendements. Si nous faisons abstraction de l'ester phénylglycidique qui réagit facilement avec les amines et diffère en cela des autres esters glycidiques comme il en diffère par ses réactions avec l'ammoniac, nous n'avons guère pu obtenir que le méthylamide de l'acide diéthylglycidique. Les rendements, bien que le contact entre les esters glycidiques et les amines ait été maintenu jusqu'à quatre semaines, n'ont pas dépassé 27 0/0. Les autres esters glycidiques n'ont pas réagi, pas plus que des amines telles que la diéthylamine, l'isoamylamine et la benzyamine.

Nous avons d'autre part, suivant l'exemple de Bodforss (12), préparé l'amide de l'acide diméthylglycidique en condensant la chloroacétamide avec l'acétone par l'éthylate de sodium. Cette méthode est évidemment préférable à l'autre car elle évite une réaction qui, comme nous l'avons indiqué, ne se fait que très lentement.

Pendant que ces essais étaient en cours, la maison Schering-Kahlbaum (13) a pris un brevet pour garantir ce procédé. Il lui a permis de préparer, par condensation de chloroacétamides substitués avec des cétones, plusieurs amides glycidiques substitués dont la préparation n'est pour ainsi dire pas possible par le moyen que nous avons appliqué nous-mêmes.

(*) E. FOURNEAU, J. R. BILLETER, D. BOYRT, *J. Pharm. Chim.* (8), 1934, 19, 49.

Action des amines sur les esters glycidiques à diverses températures.

Grâce à leur fonction éther-oxyde les esters glycidiques devraient donner des amino-acide-alcools par simple fixation d'amines. On sait que, en général, l'action des amines sur les oxydes d'éthylènes, surtout en présence d'une trace d'eau, a lieu avec la plus grande facilité et que, parfois même, la réaction doit être modérée car elle devient volontiers explosive. Or, avec les esters glycidiques de la série grasse (tout au moins avec ceux que nous avons étudiés) la réaction donne rarement les résultats escomptés,

Nous avons vu que les esters glycidiques, contrairement aux autres esters, ne fournissent des amides, même avec l'ammoniac, qu'avec une extrême lenteur; avec certaines amines secondaires ils n'en donnent pas du tout. Or la fonction éther-oxyde y est, elle aussi, particulièrement résistante; cela tient exclusivement à la présence d'un carbone tétra-substitué, du moins c'est le cas dans la série grasse.



En effet, lorsque l'un des R est représenté par H, l'action de l'ammoniac sur la fonction oxyde d'éthylène se fait normalement. C'est ainsi que Mélikoff a préparé l'isosérine et la méthylisosérine en partant des esters glycidiques et méthylglycidiques. Nous avons nous-mêmes fait agir, à la température ordinaire, la diméthylamine sur l'ester α -méthylglycidique qui n'était pas encore connu et que nous avons préparé en faisant agir la soude sur l'éther chloroisobutyrique.



La réaction avec la diméthylamine en solution hydroalcoolique est violente et l'on prépare ainsi le diméthylamide de l'acide diuréthylamino-oxyisobutyrique dont la saponification fournit l'acide déjà décrit par l'un de nous (*).

Cependant, même avec ces esters glycidiques à carbure tétra-substitué, la résistance de la fonction éther oxyde vis-à-vis des amines ne s'exerce que s'il s'agit des amines secondaires (diméthylamine, diéthylamine, etc...). La méthylamine par exemple agit normalement pour donner l'amide de l'acide aminoalcool :



Avec les bases secondaires, même à 145° en tube scellé et en présence d'une faible quantité d'eau, la plus grande partie de l'ester glycidique reste inaltérée; l'autre est transformée en une base dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

(*) E. FOURNEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1909, 5, 236.

Méthylamide du méthyl-4-méthylamino-5-hexanol-4-olique.

Ester méthylpropylglycidique: 10 g. méthylamine en solution hydroalcoolique à 20 0/0 : 5 mol.

La solution est chauffée une première fois 4 jours à 80°. Une petite quantité prélevée montre que l'ester glycidique n'a pas réagi.

La solution est alors chauffée 18 heures à 100° et l'ester glycidique n'a pas encore réagi.

On chauffe ensuite 18 heures à 140°. On acidifie la solution par de l'acide chlorhydrique et on extrait à l'éther les corps neutres qu'elle pourrait contenir. La solution acide est alors alcalinisée, d'abord par la soude, puis par du carbonate de soude solide que l'on ajoute en quantité suffisante pour transformer la solution en une masse épaisse. On extrait à l'éther, on sèche l'éther sur du sulfate de sodium et on le distille. Le résidu pesant 4 g. est un produit basique, huileux, à odeur particulière, qui cristallise après deux ou trois jours.

On reprend la masse cristalline par peu d'éther et on essore les cristaux qu'on lave plusieurs fois à l'éther. Il reste sur le filtre un corps basique, fondant à 119°, qui est le méthylamide cherché.

Dosage acidimétrique : 0,0075 de base, ClH N/10 pour neutralisation (hélianthine) : 3,18. — Calculé pour le méthylamide : 3,2 cm³ ClH N/10.

La base est très soluble dans l'eau et l'alcool, moins dans l'éther. Le chlorhydrate recristallise dans un mélange d'acétone et d'alcool. F. 198°.

Trouvé : 16,01 0/0 Cl. Calculé pour le chlorhydrate de la base ci-dessus : 15,80 0/0 Cl.

Ester méthylpropylglycidique : 20 g. solution benzénique de diméthylamine à 33 0/0 : 60 g. — alcool méthylique : 10 cm³ — eau : 2 cm³.

Chauffer 18 heures à 150°. On obtient 1,2 g. de base (Eb. : 76° sous 30 mm.). La base possède une odeur forte, caractéristique des amines à fonction éthylénique. Elle ne fournit pas de dérivé benzoyle et ne contient par conséquent pas de fonction alcoolique. D'autre part son point d'ébullition est très bas par rapport à l'ester ou à l'amide qu'on devrait normalement obtenir.

Le dosage de l'iode dans l'iodométhylate (P. F. > 300°) donne 49 0/0 d'iode.

Nous admettons qu'il se fait la base :



qui n'a pas été décrite jusqu'ici. La base isomère : amino-2-hexène-6 bout à 140° à la pression ordinaire, et l'iodométhylate fond vers 200°.

Action de l'acide bromhydrique sur les amides glycidiques.

Selon Mélikoff (14) (15), Darzens (16) et Claisen (6) les acides et les esters glycidiques réagissent par leur fonction oxyde d'éthylène

avec les acides chlorhydrique et bromhydrique pour donner des acides ou des esters oxyhalogénés, la fonction alcoolique se fixant en alpha par rapport à la fonction acide ou éther sel et le chlore ou le brome en bêta.

Certains produits hypnotiques (tels que le bromural et l'adaline) contenant du brome, nous avons pensé qu'il pourrait être intéressant de fixer l'acide bromhydrique sur nos amides glycidiques. La réaction paraissait devoir se faire aussi facilement qu'avec les esters glycidiques selon l'équation :



En réalité, il en va tout autrement. Nos amides bromés se décomposent tant à l'état solide qu'en solution. La décomposition donne de l'acide bromhydrique, de l'ammoniac et un produit éthylénique que nous n'avons pas isolé, qui est soluble dans l'eau.

Amide diéthylglycidique : 3 g. — éther anhydre : 60 cm³ — gaz bromhydrique : 4 g.

L'amide est dissous dans l'éther et la solution, bien refroidie, on fait passer le courant de gaz bromhydrique. Tandis qu'il se dissout dans la solution, un produit solide et cristallin, d'aspect très différent de l'amide diéthylglycidique, se dépose peu à peu sur les parois du récipient. La température monte légèrement. L'introduction du gaz bromhydrique dure une demi-heure. On essore et on lave soigneusement à l'éther. Le produit obtenu pèse 3,8 g. au lieu de 7 g. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone, insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole.

Une petite quantité a pu être une fois recristallisée dans l'eau : mais placée ensuite dans un dessiccateur elle s'est décomposée en devenant acide, tandis que le dessiccateur se tapissait d'une poussière blanche. Un essai de recristallisation dans l'eau d'une plus grande quantité a abouti à la décomposition totale. La solution très acide et parfaitement limpide donne un précipité avec le nitrate d'argent et le réactif de Nessler.

Si on dissout le produit bromé dans un peu d'alcool chaud, rien ne recristallise, mais de l'éther ajouté à la solution provoque la précipitation de bromure d'ammonium. Si une fois ce bromure essoré on évapore l'alcool, on obtient un produit qui au moment même ne réagit pas avec le nitrate d'argent ni avec le réactif de Nessler. Mais il ne tarde pas à se décomposer et on peut à nouveau séparer par l'alcool ou le chloroforme du bromure d'ammonium.

L'action des organomagnésiens sur les esters glycidiques, qui devrait normalement donner des glycols, est très compliquée et fera l'objet d'une étude spéciale.

La formule de constitution qu'on attribue généralement aux esters glycidiques ne permet pas d'expliquer plusieurs des réactions de ces esters. Cela est vrai tout au moins pour ceux d'entre eux qui possèdent un carbone tétra-substitué.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) GLASER, A., 1868, 147, 98.
- (2) MÉLIKOFF, B., 1879, 12, 2227 ; 1883, 16, 1270.
- (3) PRENTICE, A., 1896, 292, 282.
- (4) ERLENMEYER, A., 1892, 271, 163.
- (5) DARZENS, C. R., 1904, p. 1215.
- (6) CLAISEN, B., 1905, 38, 702.
- (7) RUTOWSKY et DAJEW, B., 1931, 64, 693.
- (8) SCHREIBLER, B., 1931, 64, 2916.
- (9) BECKMANN Paul, A., 1891, 266, 7.
- (10) ACHER, Amer., 1907, 29, 604.
- (11) TINGLE, GORSLINE, Amer. Soc., 1880, t. 30.
- (12) BODFORS, B., 1919, 52, 142.
- (13) SCHERING-KAHLBAUM, D.R.P. 586.645 (C. A., 1934, 28, 1358).
- (14) MÉLIKOFF, B., 1880, 13, 273.
- (15) MÉLIKOFF, B., 1880, 13, 958.
- (16) DARZENS, C. R., 1910, 150, 1243.

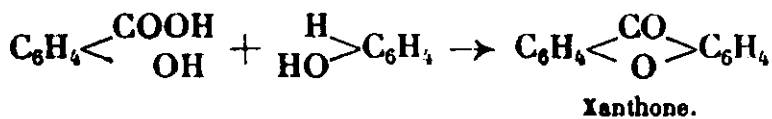
(Laboratoire de Chimie thérapeutique. Institut Pasteur.)

**N° 189. — Sur la préparation de xanthones substituées ;
par A. LESPAGNOL, J. BERTRAND et J. DUPAS.**

(30.5.1939.)

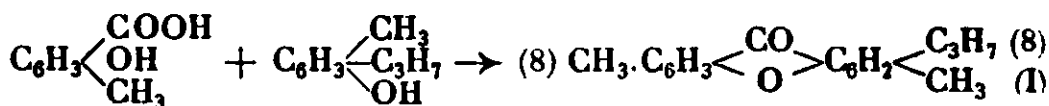
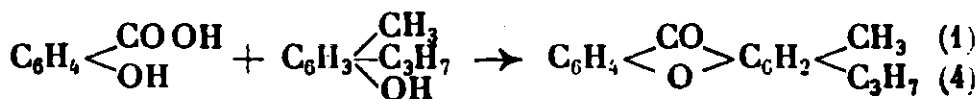
La méthode de Dhar d'obtention des xanthones à partir d'acides o-hydroxybenzoïques et de phénols n'est pas absolument générale. Dans le cas des acides salicylique et o-crésotique, elle conduit à la xanthone et à la diméthylxanthone et non aux méthyl et diméthyl-isopropylxanthonnes.

On sait que la méthode proposée par Dhar (1) pour la préparation des xanthones consiste à traiter un acide ortho-hydroxybenzoïque — substitué ou non — par un phénol en présence d'anhydride acétique.



Dans un précédent mémoire (2) nous avons montré que ce procédé fournissait, comme produit secondaire, le disalicyde et ses homologues supérieurs et qu'à mesure que l'on s'élevait dans la série la formation de ces composés devenait prépondérante et parfois même exclusive.

Nous avons alors appliqué ce procédé aux acides salicylique et crésotique sur lesquels nous avons fait réagir le thymol dans les conditions habituelles et, confiants en la généralité de la réaction nous avons cru obtenir la méthyl-1-isopropyl-4-xanthone et la diméthyl-1.8-isopropyl-4-xanthone.



Plus préoccupés, à l'époque où nous avons entrepris ces recherches, d'établir promptement des conditions commodées d'obtention d'une xanthone de poids moléculaire élevé que de confirmer la constitution des produits obtenus, nous avons négligé cet aspect du problème sur lequel nous revenons maintenant.

Ce sont les résultats de ces expériences que nous exposons ici.

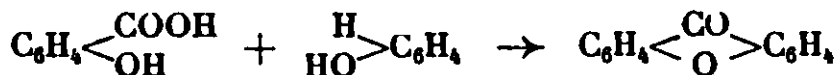
*A. — Action de l'acide salicylique sur le thymol
en présence d'anhydride acétique.*

En fractionnant par distillation les produits de l'action prolongée de l'acide salicylique sur le thymol en présence d'anhydride acétique bouillant nous avons isolé un produit xanthonique (inattaquable par les alcalis, donnant une fluorescence intense avec l'acide sulfurique concentré) et fondant à 169-170°.

Pour établir la constitution de cette xanthone nous l'avons réduite en xanthidrol par l'amalgame de sodium (3) et ce xanthidrol a été condensé avec l'urée. Sur ce produit de condensation on a dosé l'azote et établi ainsi son identité avec la dixanthylurée.

Point de fusion du xanthidrol obtenu (brut)	119°
— — — — — proprement dit	121° (4)
— — — du dérivé dixanthylé	265°
— — — de la dixanthylurée	261° (corr.) (5)
Analyse du dérivé dixanthylé	
N 0/0 6,62 6,60	
N 0/0 calculé pour la dixanthylurée	6,66.

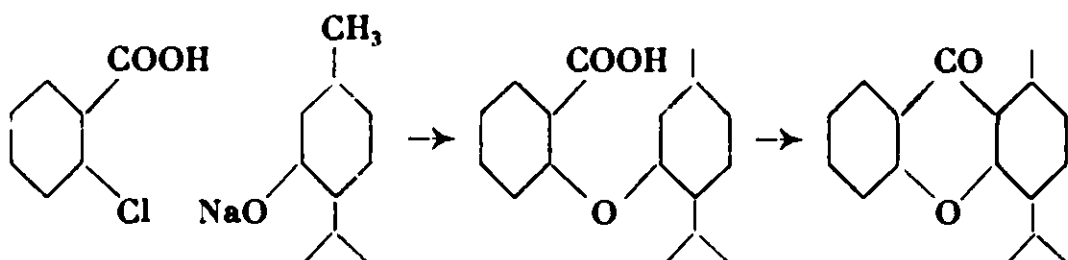
Il apparaît donc hors de doute après ces déterminations que le produit xanthonique que nous avons isolé en appliquant la méthode de Dhar à l'acide salicylique et au thymol est la xanthone elle-même. Cette réaction n'est d'ailleurs pas absolument inattendue puisqu'on sait que la pyrogénéation de l'acide acétylsalicylique donne la xanthone. Dans l'expérience que nous avons réalisée l'acide salicylique a réagi comme s'il était seul et a donné la xanthone en se combinant au phénol résultant de sa décarboxylation.



Préparation de la méthyl-1-isopropyl-4-xanthone.

Pour confirmer d'ailleurs que le composé xanthonique obtenu plus haut n'était pas la méthyl-1-isopropyl-4-xanthone, nous avons préparé cette dernière en utilisant un procédé qui y conduise nécessairement : (condensation de l'acide orthochlorobenzolique avec

le thymol sodé puis cyclisation de l'acide thymylsalicylique qui en résulte par l'acide sulfurique concentré (*) et nous avons ainsi obtenu un composé nettement différent du précédent.



a) *Préparation de l'acide thymylsalicylique.* — A 25 g. de thymol (gros excès) on ajoute 1,50 g. de sodium bien décapé. Il se forme du thymol sodé avec dégagement d'hydrogène. On achève la réaction en chauffant quelque temps au bain-marie; on ajoute un peu d'alcool méthylique (pour détruire le sodium qui pourrait éventuellement n'avoir pas réagi) et on le chasse ensuite par chauffage au bain-marie. On ajoute alors 5 g. d'acide chlorobenzoïque et on mêle soigneusement la masse semi-solide avec un agitateur. On chauffe au bain d'huile à 150° et on ajoute 0,10 g. de poudre de cuivre; une vive réaction se déclanche. On la laisse se calmer et on poursuit le chauffage à 200° pendant 20 minutes environ. Après refroidissement la masse réactionnelle est reprise par l'eau; de cette liqueur aqueuse l'excès de thymol est enlevé par l'éther et l'acide thymylsalicylique brut est précipité par acidification à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité se présente sous forme d'une masse spongieuse que l'on sépare facilement par décantation. On le reprend par le carbonate de sodium, on extrait à nouveau à l'éther pour enlever le reste du thymol et on reprécipite l'acide de la liqueur aqueuse. Après refroidissement prolongé, ce dernier se prend en masse. On le broie avec un peu d'eau et on l'essore. Après recristallisation dans l'alcool à 50 0/0 on obtient un produit fondant à 98° et dont l'acidité correspond à l'acide thymylsalicylique.

Acidité :

Prise d'essai	0,0617	neutral.	par 3 cm ³ SO ₃ H ₂ N/10
Poids moléculaire trouvé	272		
—	—	calculé	270 (C ₁₇ H ₁₆ O ₃)

b) *Préparation de la méthylisopropylxanthone.* — 3 g. d'acide thymylsalicylique sont traités par 40 g. d'acide sulfurique concentré durant 1 heure au bain-marie. Après refroidissement on verse dans 250 cm³ d'eau glacée. On obtient ainsi après quelque temps de repos un précipité grisâtre que l'on essore et que l'on chauffe ensuite avec de la soude diluée jusqu'à alcalinité persistante à la

(*) Ce procédé établi pour la xanthone par Graebe (*Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1888, 21. 501, a été étendu par M. FRANÇOIS (Thèse Sciences, Lille, 1929) à de nombreuses xanthonnes. Nous avons suivi ici le mode opératoire indiqué pour la xanthone aux Travaux Pratiques de Chimie de la Faculté de Lille M. Hieulle, chef de T. P.).

phénolphtaléine. On laisse refroidir, essore à nouveau et lave à l'eau. Le produit recristallisé dans l'alcool à 50 0/0 fond à 89°, cependant que les résidus ne s'étant pas dissous dans l'alcool dilué repris par l'alcool bouillant abandonnent par refroidissement un produit fondant vers 85°.

Ce composé ne peut être, en raison de son procédé d'obtention que la méthylisopropylxanthone (voir formule plus haut) ainsi que le confirme d'ailleurs sa réduction en un xanthidrol décrit ci-après et l'analyse de l'urée correspondante.

c) *Préparation du méthyl-1-isopropyl-4-xanthidrol.* — Ce xanthidrol a été préparé par réduction de la xanthone précédente d'après le procédé opératoire précisé par Fosse (voir plus haut). L'expérience a porté sur 0,50 de xanthone traité par 0,14 g. de sodium et 14 g. de mercure.

On obtient ainsi 0,40 g. environ de xanthidrol brut — complètement soluble dans le méthanol — donnant avec l'acide chlorhydrique concentré une coloration rouge intense, et fondant vers 85°.

On prépare son dérivé de condensation avec l'urée en mettant en présence 0,01 g. d'urée, 5 cm³ d'acide acétique cristallisable et 0,15 g. du xanthidrol dissous dans 2 cm³ de méthanol. Il se produit — assez tardivement d'ailleurs — un précipité floconneux que l'on recueille après plusieurs heures par filtration, qu'on lave rapidement au méthanol, puis à l'eau et qu'on sèche à l'étuve. Point de fusion : 243°.

Dosage d'azote : Prise d'essai : 0,01889

NH₃ titré 7 cm³ 19 N/100

Poids moléculaire trouvé :

— — calculé (pour la diméthyl-diisopropyldixanthylurée) : 525

532.

Il convient de noter que ce dérivé est très notablement soluble dans le méthanol, ce qui explique l'apparition tardive du précipité dans la condensation précédente et semble rendre bien caduc l'espoir de doser l'urée en le condensant avec un homologue élevé du xanthidrol (*).

B. — *Action de l'acide o-crésotique sur le thymol en présence d'anhydride acétique.*

Nous avons précédemment montré — voir note (2) — que dans l'application de la méthode de Dhar à l'acide o-crésotique et au thymol on obtenait, à côté d'une forte proportion de dicrésotide, un produit xanthonique que nous pensions être la diméthyl-(1.8)-isopropyl-4-xanthone.

En réalité ce composé est la diméthylxanthone dont la formation résulte d'un processus analogue à celui que nous avons détaillé plus haut à propos de l'acide salicylique.

Cette xanthone fond à 165°. Nous l'avons réduite en un xanthi-

*) C'était là le but que nous nous étions initialement fixé dans ces recherches.

drol fondant à 132° et dont la combinaison uréique analysée se présente comme la tétraméthyldixanthylurée.

Dosage d'azote de la combinaison uréique
Prise d'essai : 0,0742 — NH_3 , N/10 — 3 cm², 06
Poids moléculaire trouvé : 480
— — calculé : 476
(pour la tétraméthyldixanthylurée).

Ceci établit que la xanthone obtenue à partir de l'acide *o*-crésotique et du thymol est la diméthyl-1.8-xanthone. D'ailleurs, nous avons préparé cette xanthone par un procédé qui y conduit certainement (pyrogénéation de l'acide acétyl-*o*-crésotique) et son point de fusion et celui du xanthidrol correspondant sont identiques à ceux que nous venons de signaler.

* * *

Conclusion. — Quand on traite l'acide salicylique par le thymol dans les conditions fixées par Dhar pour l'obtention des xanthonnes on obtient au lieu de la méthylisopropylxanthone attendue la xanthone elle-même. La substitution de l'acide *o*-crésotique à l'acide salicylique conduit à la diméthyl-1.8-xanthone.

La méthylisopropylxanthone a été préparée par une autre voie. Elle se distingue nettement de la xanthone.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) DHAR, *J. Chem. Soc.*, 1920, 117, 1061.
- (2) A. LESPAGNOL et J. DUPAS, *Bull.*, 1937, 4, 541.
- (3) FOSSE, *L'Urée*, Ed. Presses Univ. de France, 1928, p. 287.
- (4) *Synthèses Organiques*. Trad. Palfray, Masson édit., 1935, p. 481.
- (5) FOSSE, *loc. cit.*, p. 25.

N° 190. — Recherches sur la constitution des peptides.

II. Spectres Raman et structure des amides ;

par Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI.

(2.6.193.)

Pour élucider la structure des amides plusieurs méthodes physiques ont été appliquées, mais aucune d'elles n'a donné de résultat définitif. Nous avons abordé le même problème par la voie de l'effet Raman.

Les spectres Raman de l'acétamide, des mono- et diéthylacétamide et de l'iminoéther éthylique ont été obtenus à l'état pur, en solutions dans divers solvants et dans diverses conditions expérimentales.

Dans la région spectrale au-dessous de 1500 cm⁻¹, les spectres ne varient sensiblement pas avec le milieu. Au contraire, les changements sont profonds entre 1500 cm⁻¹ et 1750 cm⁻¹ : on observe dans cette région plusieurs bandes dont le nombre, l'intensité et la position varient avec la nature de l'amide (substituée ou non) et celle du milieu.

La discussion des schémas possibles de la molécule d'amide et la confrontation des résultats expérimentaux fournis par d'autres méthodes physiques permettent l'attribution univoque de chacune de ces bandes à une forme particulière et théoriquement prévue de l'amide.

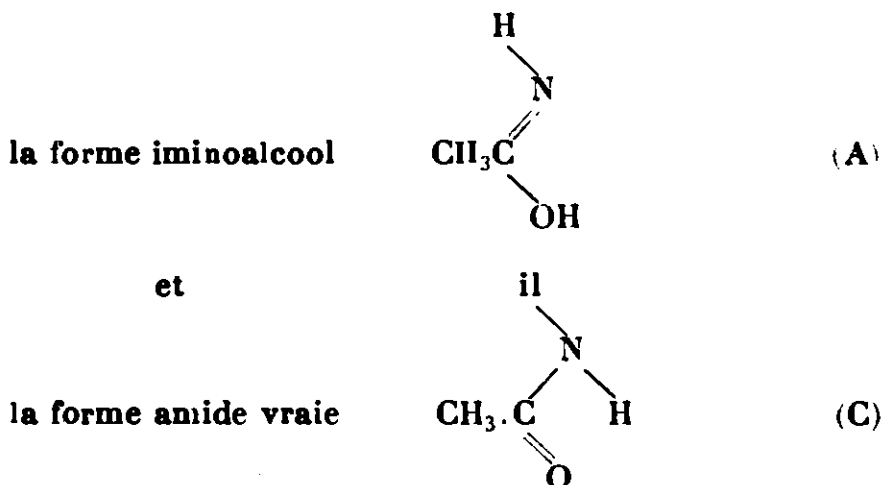
Ces formes sont : la forme imino-alcool, la forme de résonance, la forme excitée, la forme amide vraie et le complexe d'association en solution aqueuse.

Quand ces formes coexistent, on observe plusieurs bandes de la double liaison, mais souvent une des formes est particulièrement favorisée dans un des milieux ; alors on n'observe qu'une bande unique.

Dans toutes les formes des amides, sauf la forme amide vraie, on a très vraisemblablement affaire à la liaison $C=N$. La forme amide vraie n'existe, en très faible proportion du reste, que dans l'acétamide en solution dans le dioxane et dans la propionamide à l'état pur.

Par contre la bande $C=N$ de l'iminoéther se retrouve toujours unique et sensiblement à la même place quel que soit le milieu.

Certaines propriétés des amides (voir la bibliographie dans 7) ont amené, il y a longtemps, à envisager pour ces corps deux formes tautomères :



Mais l'application des méthodes physiques à l'étude de leur structure a abouti à des résultats la plupart du temps contradictoires.

Dans un mémoire antérieur (10) sur la bande Raman caractéristique du carbonyle $C=O$, nous avons été amenés à préciser la structure du groupement terminal des acides organiques. Nous avons pensé que l'étude des fréquences de ce même groupement carbonyle dans les amides, substituées ou non, permettrait de même de préciser la constitution des amides.

Ces corps n'ont été étudiés jusqu'ici par cette méthode qu'à l'état pur ; les résultats publiés sont d'ailleurs divergents (1 et 2). En ce qui concerne la monoéthylacétamide et l'iminoéther à l'état pur, nos chiffres s'accordent assez bien avec ceux publiés par Kohlrausch dans les travaux dont nous avons pris connaissance au moment de rédiger ce mémoire (3 et 4).

Kohlrausch, dans un travail plus ancien sur les spectres Raman des molécules contenant la double liaison $C=O$ (1), envisage deux formes tautomères pour les amides. Pourtant, l'étude des corps purs ne nous semble pas suffisante pour élucider complètement leur structure, et nous avons été amenés à étudier leurs spectres Raman dans diverses conditions expérimentales.

Dans ce mémoire, nous examinerons l'acétamide, la monoéthyl- et la diéthylacétamide et l'iminoéther, à l'état pur et en solutions dans l'eau, CCl_4 , HCl à différentes concentrations, etc...

1. — RÉSULTATS OBTENUS PAR L'ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES AMIDES.

Avant d'aborder la discussion des résultats expérimentaux obtenus, nous allons dégager rapidement l'essentiel des résultats fournis par d'autres méthodes physiques.

Spectres d'absorption ultra-violette : Hantzsch (5) et M^{me} Ramart (6), d'après l'étude de l'absorption ultra-violette, admettent que les amides non-subsituées ou mono-subsituées existent sous les deux formes A et C en équilibre, tandis que les amides disubsituées, dont l'absorption est sensiblement différente, se présentent uniquement sous la forme C.

Spectres d'absorption infra-rouge : M. et R. Freymann (7), étudiant les amides dans le proche infra-rouge où se situent les deuxièmes harmoniques des bandes $N-H$ et OH , constatent, au moins pour les amides à l'état pur et à l'état de vapeur (a), l'absence de la bande non déformée $\nu(OH)_v$. A l'encontre des amines, le groupe $N-H$ est représenté par une seule bande intense. Dans les amides mono-subsituées, cette bande $N-H$ intense disparaît presque complètement.

Bien que dans cette région du spectre on observe seulement les harmoniques des bandes principales, de nombreuses études, menées parallèlement montrent que la disparition ou affaiblissement notable de la deuxième harmonique (vers 10.000 cm^{-1}) correspondent bien à la disparition ou à l'affaiblissement de la première harmonique (8) et de la bande principale située vers 3350 cm^{-1} environ (b).

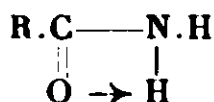
(a) Voir la remarque g, page 2626.

(b) Au moment de rédiger ce mémoire, nous avons pris connaissance de l'article de A. M. BUSWELL, W. H. RODRIGUEZ et M. F. ROY (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2444), sur l'association des amides. Ce travail complète les résultats de Freymann pour la bande principale $N-H$. Les auteurs attribuent les deux bandes infra-rouge de la propionamide en solution dans le chloroforme, situées à $2,92\mu$ et $2,83\mu$, aux deux modes de vibration du groupement NH_2 . La bande OH caractérisant les amides n'existerait donc pas dans la propionamide en solution dans des solvants non-polaires. Or, à notre avis, la bande $2,83\mu$ peut être attribuée aussi bien au radical OH de la forme imino, puisque ces mêmes auteurs le situent à $2,82\mu$ pour les monomères des acides carboxyliques.

Tous ces faits sont interprétés par la plupart des auteurs (16) comme étant en contradiction avec les formules A et C admises par les chimistes. La forme iminoalcool devrait se traduire par une bande OH nette et intense (comme dans les monomères des acides carboxyliques) tandis que la forme amide vraie devrait se traduire même dans les amides monosubstituées par une bande N-H également nette et intense.

Au point de vue absorption infra-rouge, tout se passe donc comme si les amides, substituées ou non, ne correspondaient à aucune des formes admises jusqu'ici.

Pour expliquer ces faits, les auteurs invoquent une structure « chélatique » qu'on représente habituellement de la manière suivante :

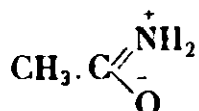


Quitte à revenir plus tard sur le schéma plus détaillé du phénomène intermoléculaire de chélation, nous dégagerons de l'étude de l'absorption infra rouge la constatation suivante :

La liaison entre l'azote et au moins un des hydrogènes qui lui sont attachés est, dans les amides, dissimulée ou altérée.

Chaque fois que ce phénomène de dissimulation a lieu, de nombreux exemples (8) montrent que l'on peut supposer, aussi bien au point de vue stéréochimique qu'au point de vue physico-chimique, que l'hydrogène en question est engagé dans un assemblage moléculaire de nature spéciale auquel on donne souvent le nom de « pont d'hydrogène » (« Hydrogen bond » des auteurs anglosaxons).

Moments dipolaires. Kumler et Porter (9) ont effectué les mesures du moment dipolaire des amides, substituées ou non, en solution dans le dioxane. Pour l'acétamide et son dérivé mono- et disubstitué, ils trouvent une même valeur du moment très élevée et égale à $3,7\text{--}3,8 \cdot 10^{-18}$. L'iminoéther éthylique au contraire a un moment beaucoup plus bas, égal à $1,33 \cdot 10^{-18}$. Pour expliquer cette différence et pour rendre compte du moment élevé des amides, les auteurs proposent pour ces corps la forme excitée suivante :



Cette forme, douée d'un moment dipolaire très élevé (de l'ordre de $10 \cdot 10^{-18}$ environ), n'existerait qu'à l'état d'une résonance quan-

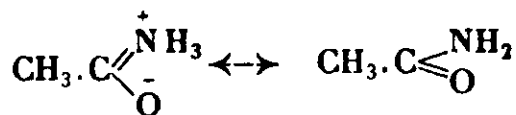
Quant aux bandes $3,03 \mu$ et $3,15 \mu$ elles peuvent correspondre :

La première à l'association en dimères ;

La seconde au pont d'hydrogène au sein d'une seule molécule (voir plus loin ce que nous écrivons à ce sujet).

Les résultats des auteurs américains ainsi interprétés ne sont pas en contradiction avec les nôtres.

tique, q'on peut représenter symboliquement par un équilibre virtuel :



Etant donné que la valeur élevée du moment se conserve dans toute la série des amides, on peut admettre avec les auteurs que, dans les mono- et di-éthylacétamides, il se produit un phénomène tout à fait analogue (c).

On peut résumer l'étude des moments dipolaires en disant qu'une forte proportion des molécules des amides existe vraisemblablement sous forme d'une superposition quantique d'états, dont l'un est excité.

* * *

Interprétation des faits observés : S'il en est ainsi, on peut rapprocher ces résultats de ceux qui se dégagent de l'étude de l'absorption infra-rouge et dire que la forme nouvelle (différente des formes A et C) exigée par l'examen des spectres d'absorption infra-rouge est précisément la superposition quantique qui s'accorde avec les moments dipolaires élevés des amides.

Mais on peut se demander si la « structure chélatique », « le pont d'hydrogène intramoléculaire » et la « superposition quantique », etc... ne représentent pas au fond un seul et unique phénomène.

Pour faciliter la discussion théorique, nous avons représenté ci-dessous le schéma d'une molécule d'amide. Si nous regardons de plus près ce schéma, nous constatons que dans les amides un des atomes d'hydrogène lié à l'azote occupe une position particulière en ce sens qu'étant chargé positivement (par suite de son moment dipolaire local $\left[\begin{array}{c} \overrightarrow{\text{---}} \\ \text{N}^+ \text{---} \text{H} \end{array} \right]$), il doit être attiré par l'atome d'oxygène

chargé négativement (moment dipolaire local $\left[\begin{array}{c} \overleftarrow{\text{---}} \\ \text{C}^+ \text{---} \text{O}^- \end{array} \right]$).

Il résulte pour la liaison N-H correspondante une certaine tendance à se placer, par déformation de l'angle valentiel C-N-H, dans une position d'équilibre telle que les forces répulsives et attractives soient égales.

Quelle est la position de l'hydrogène qui résulte de cette tendance ? Nous avons vu que dans le spectre infra-rouge il y a une dissimulation de la bande d'une des liaisons N-H. On sait que

(c) Remarquons que le schéma proposé est tout à fait satisfaisant pour l'esprit: l'azote perd facilement un électron p et passe dans l'état excité tétravalent $\text{N}^+ \equiv$ (comme dans l'ion NH_4^+), l'oxygène passe avec une facilité comparable à l'état excité monovalent $\bar{\text{O}}$ (comme dans l'ion $\bar{\text{OH}}$).

cette dissimulation est caractéristique de la formation d'un pont d'hydrogène; on peut donc supposer que dans le cas présent il s'agit de l'établissement d'un pont d'hydrogène *intramoléculaire*.

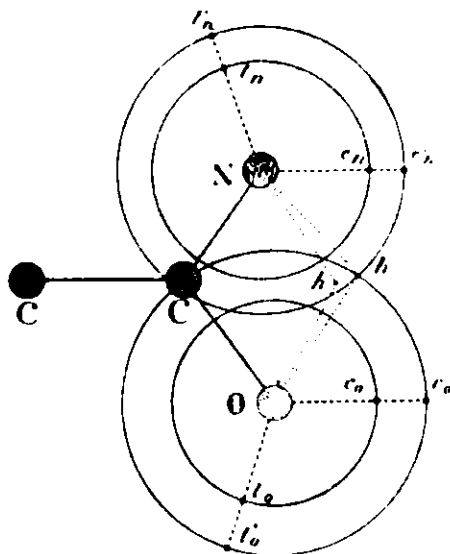


Fig. 1.

c_n et t_n — les positions de l'atome H fixé à l'azote
 c'_n et t'_n — " du substituant R " "
 c_o et t_o — " de l'atome H fixé à l'oxygène
 c'_o et t'_o — " du substituant R " "

$$c_n = t_n = 1.08 \text{ \AA}; \quad c'_n = t'_n = 1.40 \text{ \AA}; \quad c_o = t_o = 1.00 \text{ \AA}; \quad c'_o = t'_o = 1.49 \text{ \AA}.$$

Les angles : $t_n N c_n = c_n N C = t_o O c_o = c_o O C = 120^\circ$.

h — position de l'atome H fermant " hydrogen bond "

h' — position analogue du carbone du substituant R

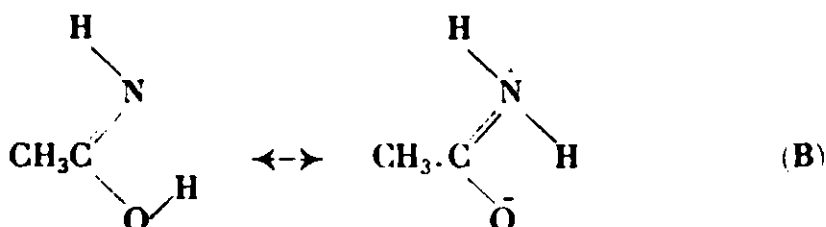
$$\text{Distance } OA + AN = 2.65 \text{ \AA}.$$

Nous avons vu par ailleurs (10) que la distance entre les atomes d'oxygène, unis par le pont d'hydrogène, est de 2,65 Å. Si nous portons cette distance dans le schéma de la figure 1, nous trouvons pour la position privilégiée de l'hydrogène le point h .

Dans cette position, l'atome d'hydrogène peut être considéré comme *indifféremment lié* soit à l'atome d'azote soit à l'atome d'oxygène.

S'il en est ainsi, on imagine facilement que, l'azote et l'oxygène se trouvant assez près l'un de l'autre, le transfert électronique nécessaire pour le passage à la forme excitée (exigée par la valeur élevée du moment des amides) peut se produire avec la plus grande facilité. Ce transfert doit s'effectuer très probablement, comme le laissent supposer les données de l'infra-rouge, *par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène occupant la position privilégiée*.

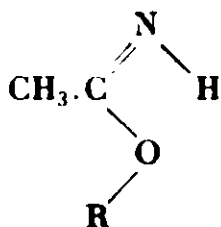
Le schéma de résonance quantique, un peu différent de celui de Kumler et Porter, à savoir :



explique toutes ces possibilités et, en pins, rend compte, comme nous allons le voir pins loin, de faits observés dans l'effet Raman. Il pent donc avantageusement remplacer aussi bien la « structure chélatique » que le « pont d'hydrogène » (d).

Dans l'iminoéther les choses se passent d'une manière différente. Comme c'est un isomère stable de la monoéthylacétamide, on doit supposer qu'il possède une structure différente dans l'espace.

En écrivant la formule de l'iminoéther de la manière suivante :



on constate que la résonance ne peut plus avoir lieu selon le schéma de la monoéthylacétamide. L'oxygène étant bloqué en quelque sorte par le carbone du radical rejeté en position « trans », l'hydrogène ne peut plus se lier à cet oxygène déjà bloqué.

Ainsi, la formule proposée peut être considérée comme répondant aux principaux faits expérimentaux observés avec l'iminoéther : moment dipolaire normal, fréquence N-H inaltérée, spectre Raman.

* * *

Association des amides. — Cette discussion préliminaire nous amène ainsi à représenter les amides comme existant principalement sous la forme de résonance. Il n'est pourtant pas permis d'abandonner complètement les formes A et C, jusqu'ici seules admises par les chimistes, et dont l'existence semble être indiquée par l'étude d'absorption ultra-violette de ces corps. On peut se demander si, dans d'autres conditions expérimentales, on ne retrouverait pas l'une ou l'autre des formes classiques. Si l'on opère alors dans des solutions pour réaliser ces conditions expérimentales nouvelles, une autre difficulté surgit : celle de l'association. Nous avons vu dans le cas des acides comment cette association intervient dans l'explication des spectres Raman (10).

(d) Pour la monoéthylacétamide, on doit envisager un schéma tout à fait semblable à cette différence près que la position « cis » (en ou c'n) peut être occupée soit par l'hydrogène, soit par le carbone du radical substituant. Dans la diéthylacétamide, un des carbones du substituant se placerait en position « cis » et l'autre dans la position « trans » (11).

L'association des amides revêt un caractère très spécial. Dans une étude très complète sur la question, Meldrum et Turner (11) montrent la diversité du phénomène. On peut résumer ainsi leur article, intitulé « La complexité des amides en solutions » :

A. — Dans les solutions benzéniques (solvant non-polaire) :

1. Les molécules des amides aliphatiques sont fortement associées ;

2. Le degré d'association décroît quand on monte dans la série homologue ;

3. La substitution de deux hydrogènes du groupe NH_2 (par les groupes C_2H_5 par ex.) détruit complètement l'association.

B. — Dans l'alcool (solvant polaire) :

L'association est nulle.

C. — Dans les solutions aqueuses :

1. L'association est loin d'être négligeable (tout en étant relativement faible) ;

2. Le degré d'association croît quand on monte dans la série homologue ;

3. La substitution de deux hydrogènes du groupe NH_2 est accompagnée du degré maximum d'association qui atteint 3.

Ce rapprochement des résultats montre que le phénomène d'association est sensiblement différent, sinon *inverse*, dans les solutions aqueuses et dans les solutions benzéniques.

On a affaire à deux phénomènes certainement distincts : l'association dans les milieux non-polaires détruite dans les milieux polaires (alcool), et l'association spécifique dans l'eau qui engage très probablement dans le complexe les molécules du solvant. On doit tenir compte de ces faits lors de l'interprétation des spectres Raman.

II. SPECTRES RAMAN DES AMIDES.

Résultats expérimentaux. — Nous avons résumé dans le tableau suivant l'ensemble de quelques-uns de nos résultats expérimentaux.

Les produits, sauf l'acétamide, ont été synthétisés au laboratoire et soigneusement purifiés. Les spectres obtenus ne sont pas tous complets, soit à cause de la trop faible concentration du corps dissous (l'acétamide dans le dioxane par ex.) soit parce que la présence des bandes du solvant empêche d'observer la totalité du spectre.

La technique de prise des spectres et la microphotométrie des clichés ont été décrites antérieurement (10 et 12). Nous avons utilisé les plaques « Fulgur » spéciales pour l'effet Raman ; les bandes Raman au-dessus de 3000 cm^{-1} sont par conséquent négligées. Heureusement, nos résultats se complètent par le travail de Kohirausch et par les données de l'infra-rouge. Toutefois, nous avons obtenu également le spectre de l'iminoéther sur plaque Agfa orthochromatique, ce qui nous a permis de déceler deux bandes dans

la région occupée par les fréquences caractéristiques de la liaison N-H (e).

* * *

Etude systématique du spectre. Bandes 300-1500 cm⁻¹. — Les bandes situées dans la région au-dessous de 800 cm⁻¹ appartiennent généralement au squelette des atomes lourds et ne dépendent, en première approximation, que du mode d'enchaînement de ces atomes. On n'observe, en particulier, aucune différence entre les atomes d'oxygène et d'azote. Les corps tels que l'iminoéther, son isomère la monoéthylacétamide, et même l'acétate d'éthyle ont dans cette région un spectre tout à fait comparable :

		cm ⁻¹	cm ⁻¹
Iminoéther.....	$C.C \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} .C.C$	384	608
Monoéthyl-acétamide.....	$C.C \begin{smallmatrix} N.C.C \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$	384	621
Acétate d'éthyle.....	$C.C \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix} .C.C$	379	634

Vers 800-900 cm⁻¹ se situe la bande qu'on attribue à la liaison C-C, dans le groupe éthyle en particulier. La fréquence de cette bande augmente légèrement quand on parcourt la série iminoéther-acétamide-monoéthylacétamide-diéthylacétamide.

Lorsque le radical $CH_3-C<$ est fixé aux groupes O-CH₃ ou O-C₂H₅, la fréquence correspondante demeure très voisine de 850 cm⁻¹ :

	cm ⁻¹
Ether méthyléthylique.....	850
Ether diéthylique.....	842
Formiate d'éthyle.....	838
Acétate de méthyle.....	845
Acétate d'éthyle.....	850
Iminoéther.....	851

Lorsque ce même radical est fixé aux groupes NH₂ ou OH, la fréquence se stabilise autour de la valeur 885 cm⁻¹ :

Alcool éthylique.....	882
Ethylamine.....	882
Acide acétique.....	892

A ce point de vue, l'acétamide et la monoéthylacétamide se rangent dans la catégorie des corps « anormaux » puisqu'on a :

862 pour l'acétamide : au lieu de 885 cm⁻¹, et 890, pour la monoéthylacétamide : au lieu de 850 cm⁻¹.

Les bandes situées entre 900 cm⁻¹ et 1100 cm⁻¹ caractérisent les liaisons telles que C-N ou C-O. On n'a aucune de ces bandes dans l'acétamide (sauf une très faible vers 1005 cm⁻¹ dans la solution

(e) En s'inspirant des idées de Pauling (13), on peut expliquer ce dédoublement par l'existence de deux configurations : dans l'une l'hydrogène est fixé en « cis », dans l'autre il se trouve en « trans » (voir le tableau II).

aqueuse). Dans les autres corps le nombre de ces bandes croît dans l'ordre suivant :

Iminoéther.....	2 bandes
Monoéthylacétamide.....	3 —
Diéthylacétamide.....	4 —

Cette augmentation du nombre de bandes dans la mono-, et surtout dans la diéthylacétamide est très probablement en rapport avec la plus grande complexité de ces molécules.

Plus loin, dans le spectre, très curieuse est la bande 1280 cm^{-1} ; elle semble être caractéristique pour l'angle valentiel du groupe C-N-C ou C-O-C. On la rencontre dans presque tous les corps ayant ce groupement (esters et éthers par ex.).

A part la bande 1455 , qu'on retrouve dans tous les corps où se trouve le groupe CH_2 , on observe dans la diéthylacétamide une bande vers 1480 cm^{-1} . Elle n'existe pas dans les carbures et dans la plupart de leurs dérivés mais est très intense dans les corps tels que les acétals et les orthoformiates, caractérisés par la présence dans la molécule de plusieurs groupements côte à côte O-C ou N-C. Nous retrouvons cette bande dans la bétaine et dans la N-diéthylalanine (résultats non publiés).

Toutes les bandes situées dans la région spectrale au-dessous de 1500 cm^{-1} sont assez stables vis-à-vis des changements du milieu environnant. Remarquons pourtant que les bandes situées vers 1030 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} se dédoublent parfois, leurs composantes subissent des déplacements assez importants et leurs intensités relatives varient très notablement. Il arrive même que dans certains milieux une des composantes disparaît complètement.

Bandes 1500-1750 cm^{-1} . — Dans cette région spectrale se situent les bandes caractéristiques pour les liaisons doubles du type C=C, C=O, et C=N. La double liaison C=O est caractérisée par une fréquence voisine de 1730 cm^{-1} pour des corps « normaux » tels qu'esters ou cétones. Lorsqu'il y a substitution en « par rapport à l'oxygène, la fréquence caractéristique se déplace à la faveur de l'induction électrique produite par la polarité des substituants : la polarité négative déplace les fréquences vers les valeurs plus élevées (1780 cm^{-1} dans les chlorures d'acides), la polarité positive produit l'effet inverse (dans les aldéhydes où le radical R est remplacé par l'hydrogène plus positif la fréquence se trouve à 1710 cm^{-1} environ).

La fréquence C=N se situe vers $1650\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$ comme il résulte des spectres Raman des oximes (14).

Dans la formule de l'iminoéther où la résonance est exclue, comme nous venons de le voir, l'existence de la double liaison C=N semble hors de doute. Nous retrouvons donc une bande qui, par son aspect et sa netteté, est en tout comparable à la bande C=O des esters et dont la valeur est 1659 cm^{-1} . Elle est unique et ne se déplace que fort peu lors de la dissolution du corps dans l'eau (f).

(f) Nous n'avons pas pu étudier l'iminoéther en solution dans l'acide chlorhydrique, la décomposition étant presque instantanée.

Les choses se passent tout différemment dans le cas de l'acétamide et de ses dérivés de substitution à l'azote : on observe *plusieurs bandes dont le nombre, la position et les intensités relatives sont fonction du milieu*.

L'étude des moments dipolaires, le comportement des bandes O-H et N-H dans l'infra-rouge, etc... incitent à croire que l'acétamide et ses dérivés existent principalement sous la forme de résonance dont nous avons discuté le schéma.

Mais, à côté de cette forme, nous devons admettre comme possibles *a priori* d'autres formes et, en particulier, les suivantes :

A. — *La forme iminoalcool* qui rend compte de certaines réactions des amides et dont l'existence semble être confirmée par les spectres ultra-violet.

C. — *La forme amide vraie* admise par les chimistes.

Pour faciliter les attributions, nous représentons ci-dessous le graphique de l'ensemble de bandes de cette région. Pour simplifier, nous les appellerons : bandes A, B, B', C et D.

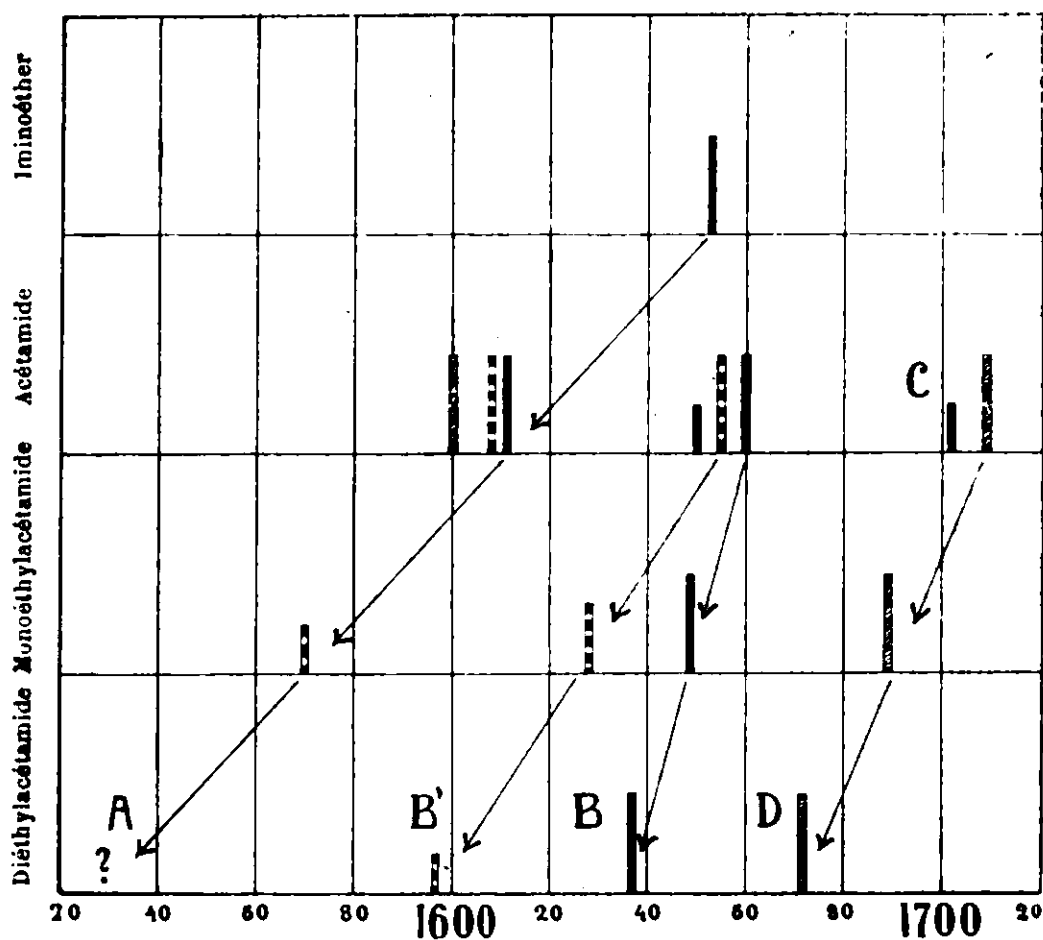


Fig. 2.

Bandes observées dans le corps pur ou en solution dans un solvant non-polaire : traits pleins; en solution aqueuse: traits interrompus; en solution chlorhydrique: traits hachurés.

La bande D caractérise les amides en solution en milieu chlorhydrique, la bande B est propre aux amides à l'état pur ou en solution dans les solvants non polaires, la bande A accompagne

la bande B dans l'acétamide et dans la monoéthylacétamide en solution dans l'eau; la quatrième bande B' dérive de la bande B par effet de dissolution dans l'eau.

L'examen sommaire du graphique montre que chacune des bandes A, B, B' et D se déplace vers les courtes longueurs d'onde à mesure qu'on introduit dans la molécule les radicaux substituants. Nous avons observé ce déplacement régulier dans d'autres régions spectrales; il semble être spécifique pour les dérivés de substitution de l'azote.

La moyenne de ce déplacement est de 20 cm^{-1} par radical éthyle introduit pour les bandes B et D, les plus intenses et les plus nettes.

La bande A (vers 1600 cm^{-1}): le but de notre discussion consiste à rattacher les bandes observées aux différentes formes théoriquement possibles des amides. Dans chaque cas particulier (pour la bande A, par ex.) l'attribution ne peut être opérée qu'avec un certain degré d'incertitude. Mais si la discussion conduit à un ensemble d'attributions logiques, on peut affirmer que le degré de certitude, pour chacune des attributions considérées isolément, se trouve par le fait même considérablement augmenté.

Pour l'attribution de la bande A nous avons le choix entre trois formes des amides. Eliminons tout de suite la quatrième possibilité qui consiste à la rattacher au complexe d'association.

S'il en était ainsi, on devrait observer l'affaiblissement de cette bande dans l'acétamide lors de la dissolution dans l'eau; on sait que ce passage est accompagné d'une baisse considérable de l'association. On observe expérimentalement une intensification de la bande.

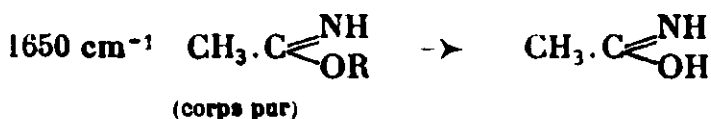
Cette bande ne semble pas pouvoir appartenir non plus à la forme amide vraie puisque cette forme est caractérisée par la présence de la liaison $\text{C}=\text{O}$ dont la fréquence caractéristique se trouve généralement au-dessus de 1700 cm^{-1} .

L'attribution de la bande A à la forme de résonance est également peu probable. Les mesures du moment dipolaire ont été effectuées en solution dans le dioxane; elles montrent que, dans ce solvant, la forme de résonance est prépondérante et la bande correspondante doit être par conséquent très intense. Or cette bande A est très faible dans le dioxane, solvant non polaire.

Il nous reste donc la dernière possibilité: l'attribution de la bande A à la forme imino des amides.

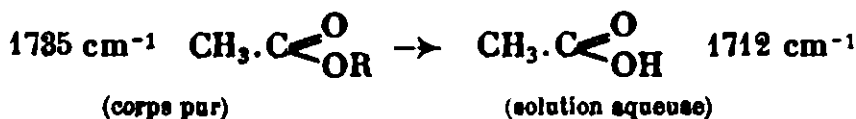
Cette attribution est-elle légitime?

Partons de l'iminoéther caractérisé par la fréquence 1650 cm^{-1} et remplaçons virtuellement le radical R fixé à l'oxygène par l'hydrogène:



Le remplacement du groupe OR par le groupe plus électronégatif OH doit être accompagné d'une baisse de la valeur de la fréquence $\text{C}=\text{N}$. Nous pouvons estimer l'ordre de grandeur de cette baisse en

comparant notre opération virtuelle avec l'opération réelle suivante :



La baisse est d'environ 20 cm^{-1} . Dans l'acétamide on trouve, au lieu de la bande $1650 - 20 = 1630 \text{ cm}^{-1}$ une bande à 1610 cm^{-1} . L'abaissement est donc double de celui prévu.

Pour justifier cet écart, continuons notre opération virtuelle ; remplaçons l'hydrogène fixé à l'azote par le radical R. On passe donc de l'acétamide (forme iminoalcool) à la monoéthylacétamide (cette même forme).

Ce passage détermine pour les bandes B et D un abaissement de fréquence de l'ordre de 20 cm^{-1} (voir *fig. 2*). En partant de la valeur observée de la bande A de l'acétamide nous devons retrouver cette même bande A de la monoéthylacétamide au point $1610 \text{ moins } 20 = 1590 \text{ cm}^{-1}$. Or, nous trouvons une bande à 1570 cm^{-1} ; l'abaissement est encore deux fois celui prévu.

Nous voyons que l'écart double 2×20 est en quelque sorte caractéristique pour les déplacements de la bande A en fonction des substitutions. Les points représentatifs s'alignent suivant une droite à pente relativement accentuée (*fig. 2*).

Si l'on prolonge cette droite, on rencontre la ligne de la diéthylacétamide au point correspondant à la fréquence 1530 cm^{-1} ; or on ne trouve aucune bande à cet endroit. Cela est d'ailleurs normal, car la diéthylacétamide ne peut prendre la forme iminoalcool.

Si notre attribution est exacte, on peut formuler ainsi les résultats fournis par les spectres Raman :

La proportion de la forme imino est négligeable dans la formamide [voir les intensités relatives dans (1)], elle est plus grande dans l'acétamide pure et peut-être dans la propionamide. La forme imino est favorisée dans les solutions aqueuses, mais moins pour les dérivés mono-substitués que pour les non-substitués. Dans les dérivés disubstitués elle est impossible.

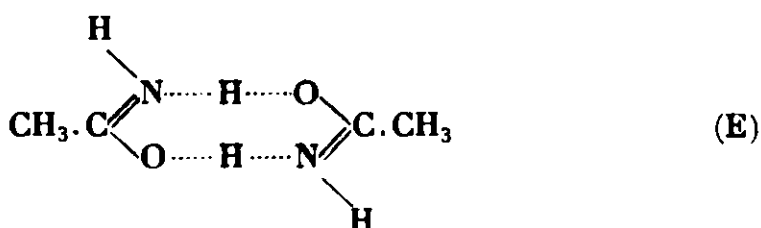
On remarquera, d'une manière générale, que la proportion de la forme imino est inversement proportionnelle au facteur d'association (*g*).

La bande B (vers 1650 cm^{-1}) et l'association des amides en solutions non polaires. — C'est la bande la plus intense des amides à l'état pur ou en solutions dans les solvants non-polaires. A cause de son intensité, nous l'attribuons à la forme de résonance B.

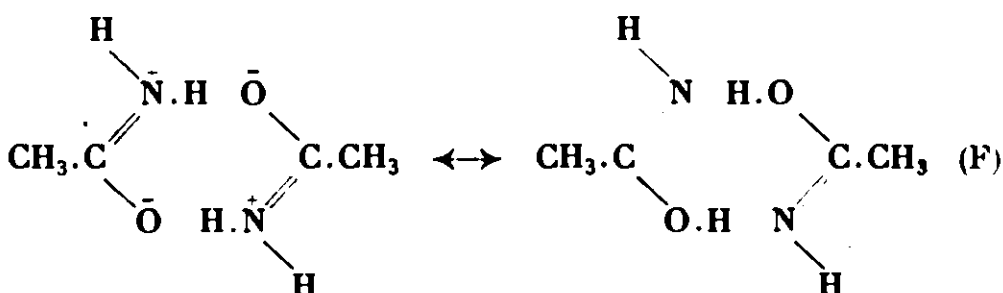
La partie droite de cette équation de résonance représente un

(*g*) Ces résultats semblent contredire les données du spectre infra-rouge, puisque dans ce domaine on n'a pas observé les bandes O-H. Nous remarquerons cependant que, d'après les intensités des bandes Raman la forme Imino n'existe que dans des proportions faibles, sauf dans l'acétamide en solution aqueuse ; or c'est précisément les cas où le spectre infra-rouge ne peut affirmer l'absence de la bande O-H, le solvant ayant une bande forte au même endroit.

dipôle double, susceptible de donner lieu à une association que l'on peut formuler, par analogie avec les acides :

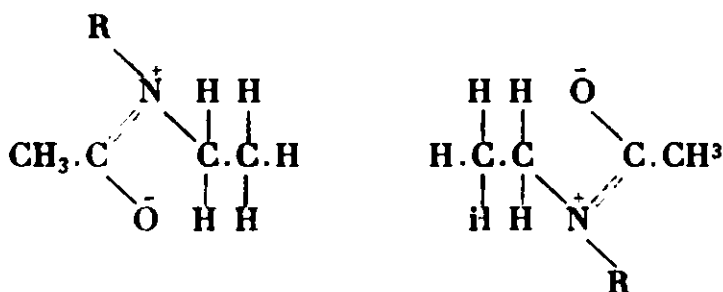


ou qui peut se traduire également par une équation de résonance :



Ce schéma de résonance, caractérisé par une variation de la distribution des charges et des liaisons, est identique à celui que nous avons envisagé pour la molécule isolée; il y a par conséquent de grandes chances pour que la fréquence qui lui correspond soit la même pour la molécule isolée et pour le complexe d'association. S'il en est ainsi, on ne pourra pas discerner dans l'effet Raman, pour les amides, entre les molécules libres et les molécules associées par ce schéma. Dans le spectre Raman des amides, la seule bande qui ne varie pas avec le degré d'association est la bande B; c'est une raison supplémentaire pour l'attribuer à la résonance.

L'hypothèse que nous envisageons permet d'expliquer un autre fait expérimental : l'association nulle dans le cas de la diéthylacétamide. Ecrivons la partie gauche de la formule F sous sa forme développée :



Dans la diéthylacétamide, où l'un des radicaux substituant se trouve forcément dans la position *cis*, la résonance, par empêchement stérique, ne peut se produire qu'au sein d'une seule molécule. L'association expérimentalement observée (11) est nulle et la fréquence unique 1637 appartient à la famille B. Dans l'acétamide, ce

considérations stériques (voir formule F) ne jouent aucun rôle, l'association peut se produire et on observe expérimentalement (il) le facteur d'association 2 et la même bande de la famille B.

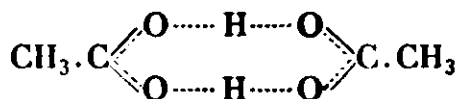
La monoéthylacétamide occupe une position intermédiaire : le radical substituant peut se trouver soit dans la position *trans* (comme le second hydrogène dans l'acétamide) soit dans la position *cis* (comme dans la diéthylacétamide) ; l'association des amides monosubstituées se traduit par un facteur d'association intermédiaire, voisin de 1,5 (11) et la bande Raman appartient toujours à la famille B.

Le rapprochement avec l'association des acides nous permet de préciser les points communs et les divergences entre les deux phénomènes.

Il est évident que la formule E n'est pas correcte, puisque l'ensemble des forces de liaison n'a pas sa valeur normale.

L'association des amides n'est donc correctement représentée que par l'équation de résonance F.

Le schéma que nous avons admis pour les acides (10) :



au contraire est correct au point de vue des forces de liaison. Il implique nécessairement une *variation dans la valeur de la double liaison C=O*, alors que dans les amides la double liaison C=N n'intervient pas dans le phénomène de résonance. Les différences entre les acides et les amides peuvent donc être ainsi résumées :

1° Dans les acides la formation du complexe d'association se fait par équilibre des charges électriques à travers la chaîne O-C-O conjointement avec l'établissement d'une liaison du type « pont d'hydrogène ».

Dans les amides l'équilibre des charges se fait par le fait même de l'établissement du « pont d'hydrogène » (intra ou intermoléculaire) sans modification quelconque de la liaison C=N.

2° Dans les acides le phénomène de résonance ne peut se produire qu'entre deux molécules. Pour les amides au contraire, il peut se produire soit avec deux, soit avec une seule molécule.

Ces différences doivent se faire sentir aussi bien dans l'effet Raman que dans l'énergétique de l'association. Effectivement, la fréquence O-H disparaît dans les deux cas tandis que l'altération de la fréquence correspondant à C=O (ou à C=N) n'a lieu que dans le cas des acides.

Au point de vue énergétique on constate que, dans le cas des acides, où seul le rapprochement de deux molécules peut donner lieu au phénomène de résonance (h) l'effet thermique est très grand et les complexes formés sont stables vis-à-vis de la dilution et des variations de la température.

(h) L. Pauling (15) a montré que la résonance a nécessairement lieu chaque fois qu'elle est énergétiquement possible.

Dans les amides, l'établissement de la résonance ne dépend pas, en première approximation, de l'association, le potentiel énergétique de cette association est faible et les complexes formés ne sont stables ni en fonction de la dilution ni en fonction de la température.

* *

La bande B' et l'association des amides en solution aqueuse. — L'action dissociante de l'eau sur les complexes d'association doit se faire sentir comme dans le cas des acides. Effectivement l'acétamide, très associée en solution benzénique, ne l'est presque plus dans l'eau sans que la fréquence 1650 cm^{-1} disparaisse. Pourtant un fait nouveau apparaît avec la diéthylacétamide qui, n'étant pas associée en solution benzénique, devient très associée dans l'eau avec le facteur d'association inusitée de 3.

Pour expliquer le phénomène, on ne peut pas incriminer la constante diélectrique élevée de l'eau puisque dans l'alcool (ayant une constante diélectrique peu inférieure à celle de l'eau) aucune des amides, substituées ou non, n'est associée.

On est donc en présence d'un phénomène nouveau *étroitement lié à la molécule même du solvant*.

L'effet Raman nous montre que, lorsqu'on dissout les amides dans l'eau, il se produit une diminution de l'intensité de la bande située vers 1650 cm^{-1} . En même temps, le sommet de cette bande se déplace vers les courtes longueurs d'onde. C'est ce que montrent les enregistrements de la figure 3.

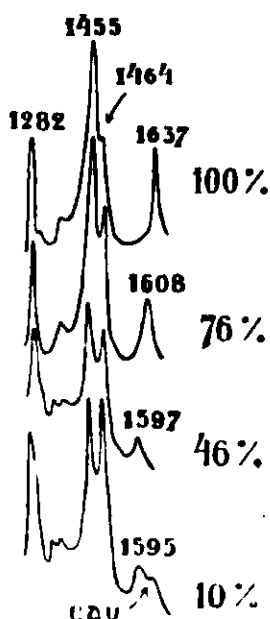


Fig. 3.

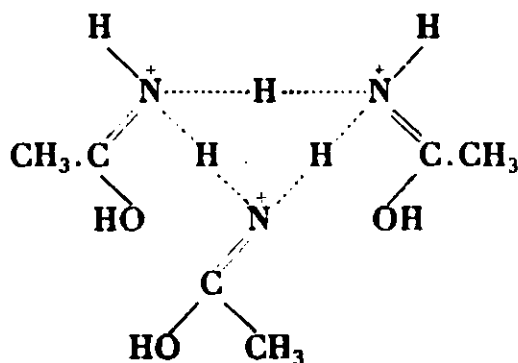
Variations des principales bandes de la diéthylacétamide en fonction de la dilution.

La bande forte de la diéthylacétamide située dans le corps pur à 1637 cm^{-1} se transforme en une bande faible et diffuse pour une

concentration de 10 0/0 dans l'eau, en même temps qu'elle se déplace à 1596 cm^{-1} .

Cette diminution et ce déplacement se produisent progressivement en fonction de la dilution (i).

On peut donc attribuer le déplacement de la bande B' avec la dilution à l'apparition de complexes d'hydratation du type :



dans lequel nous n'avons pas écrit les oxhydriles de l'eau.

La bande C (vers 1700 cm^{-1}). — La bande C, la plus proche par sa valeur numérique de la bande correspondante des molécules isolées des acides, ne s'observe que dans l'acétamide en solution dans le dioxane. Elle semble appartenir à la forme amide vraie. L'introduction dans la molécule de l'acide acétique, en α par rapport à la double liaison, d'un groupement NH_2 plus électronégatif que le groupement OH doit avoir pour effet un abaissement de la fréquence correspondante. C'est ce que nous observons : dans l'acide acétique pur la bande $\text{C}=\text{O}$ des molécules libres se trouve vers 1725 cm^{-1} ; dans l'acétamide en solution dans le dioxane cette bande se trouve vers 1702 cm^{-1} .

D'après les mesures de Kohlrausch cette même bande se trouve dans la propionamide pure vers 1691 cm^{-1} , ce qui correspond bien à l'introduction dans la chaîne d'un nouveau radical CH_2 (c'est ainsi que la bande des acides associés passe de 1667 dans l'acide acétique à 1651 dans l'acide propionique, etc...).

La bande D. — En solution chlorhydrique, les amides présentent une bande D de la double liaison, dont le déplacement en fonction des substitutions (voir *fig. 2*) est la même que pour la bande 1650 cm^{-1} mais avec une fréquence plus élevée.

Dans l'acétamide, l'intensité de cette bande (à 1709 cm^{-1}) croît en fonction de la concentration en ClH , tandis que les deux bandes à 1600 et 1650 cm^{-1} qui s'observent aussi en milieu acide, s'affaiblissent progressivement.

L'introduction d'acide dans la solution doit entraîner l'ionisation de la molécule, et l'on peut admettre que les bandes D correspondent à la forme ionisée :

(i) A aucun moment on ne saisit l'existence simultanée de deux bandes. Pourtant, l'allure du déplacement, la dissymétrie de la bande, l'accroissement progressif du fond continu dégradé vers les grandes longueurs d'onde peuvent expliquer l'impossibilité matérielle d'observer les deux bandes larges et empiétant l'une sur l'autre.

ralement faible, ou par le fait qu'elle peut, dans certains cas, empêcher le rapprochement des molécules (d'où baisse de l'association) ou diminuer la solubilité dans certains milieux.

L'expérience chimique de son côté montre que c'est bien le groupe CONH_2 qui détermine les propriétés réactionnelles des amides. Cette même expérience chimique nous apprend que, dans ce groupe terminal, les radicaux NH_2 et C=O ont perdu leur individualité, leurs caractères propres sont profondément modifiés grâce à leur proximité dans la molécule.

Un des hydrogènes fixé à l'azote acquiert des propriétés acides et devient remplaçable par un métal; la liaison entre le carbone et l'azote devient très labile (les amides sont facilement saponifiées ou donnent des nitriles, même par le chauffage avec de l'eau). Les propriétés du groupe CO sont également dissimulées.

Les amides peuvent réagir soit comme des amines en donnant des produits d'addition avec les acides, soit comme des acides en donnant les iminoéthers, qui sont des esters dans lesquels l'oxygène doublement lié est remplacé par le groupe $=\text{NH}$.

Tous ces faits chimiques s'accordent bien avec l'essentiel de nos résultats, qu'on peut résumer ainsi :

Conclusions.

1° Dans la quasi totalité des conditions expérimentales, les amides existent sous une forme qui est caractérisée par la présence d'une double liaison entre le carbone et l'azote ;

2° Dans cette forme, dite de résonance, l'azote et l'oxygène acquièrent des charges de signe contraire ;

3° L'hydrogène (ou le carbone du substituant dans les dérivés substitués) acquiert des propriétés spéciales en ce sens qu'il peut être considéré comme indifféremment lié à l'azote ou à l'oxygène ;

4° La forme de résonance des amides peut exister seule. Elle peut aussi se transformer facilement dans d'autres formes très voisines les unes des autres, qui se trouvent en équilibre. Cet équilibre varie facilement avec la nature du milieu et la nature de l'amide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ, *Z. phys. Chem.*, 1934, B 27, 176.
- (2) V. THATTE et M. JOGLEKAR, *Phil. Mag.*, 1985, 19, 1116.
- (3) K. KOHLRAUSCH et A. PONGRATZ, *Monatsh. Chem.*, 1937, 70, 227.
- (4) K. KOHLRAUSCH et R. SEKA, *Z. Phys. Chem.*, 1937, B 38, 72.
- (5) A. HANTZCH, *Ber.*, 1931, 64, 661.
- (6) M^{me} RAMART et M^{lle} WOHL, *C. R.*, 1933, 196, 120. — M^{me} RAMART et GRUNFELD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 478.
- (7) M^{me} M. FREYMANN et R. FREYMANN, *C. R.*, 1936, 202, 1850. — M^{me} FREYMANN et R. FREYMANN, *J. Phys.*, 1936, 7, 506.
- (8) O. WULF et V. LIEDEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1461.
- (9) W. KUMLER et C. PORTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 2549.
- (10) Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 3, 880.
- (11) A. MELDRUM et W. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1908, 93, 878. — A. MELDRUM et W. TURNER, *J. Chem. Soc.*, 1910, 97, 1605 et 1605.

(11) Ch. SANNIK, L. AMY et V. POREMSKI, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, 3, 2018.

(13) L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* 1936, 58, 94.

(14) G. BONINO et R. MANZONI, *Z. Phys. Chem.*, 1933, B 22, 169. (Voir également les renseignements plus complets dans 4.)

(15) L. PAULINO et J. SHERMAN, *J. Chem. Physics*, 1933, 1, 606.

(16) R. FREYMAN, *J. Physique*, 1938, 9, 517. — R. FREYMAN, *J. Physique*, 1939, 10, 1.

N° 191. — Oxydes organiques dissociables. — Oxydations comparées de l'anthrahydroquinone et du mésodiméthoxyanthracène : influence de la lumière; par MM. Charles DUFRAISSE et Robert PRIOU,

6.6.1939.

On a étudié l'autoxydation du sel sodique de l'anthrahydroquinone à l'obscurité complète, suivant une technique spéciale. Les anciens résultats de Manchot ont été confirmés : l'autoxydation a lieu sans aucune action de la lumière et ne forme pas de peroxyde organique isolable.

L'autoxydation de l'éther diméthylque de l'anthrahydroquinone est extrêmement sensible à la lumière, mais ne se produit pas à l'obscurité. Elle donne le photooxyde anthracénique normal, dont les propriétés sont décrites.

L'aptitude à fixer l'oxygène libre à la lumière, pour former un peroxyde en méso, s'est révélée comme un caractère général de la structure anthracénique. Pourtant, jusqu'aux recherches récentes qui ont mis sur la voie de cette propriété (1), il n'avait été décrit aucun oxyde ayant une telle origine. Tout au plus relevait-on dans le passé, et encore en nombre infime, des observations d'oxydations à la lumière, celles de l'acide mésoanthracènes-carboxylique (2) par exemple, mais sans production constatée de peroxyde. Seule l'autoxydation de l'anthrahydroquinone, II, en liqueur alcaline, c'est-à-dire à l'état salin, avait été signalée comme accompagnée de la formation d'oxygène actif, c'est-à-dire peroxydique.

A l'époque, le fait en lui-même n'avait rien qui dût attirer spécialement l'attention, puisque de nombreuses autoxydations présentent la même particularité; mais il prenait, depuis, un renouveau d'intérêt par ses relations avec le phénomène général de la photooxygénation des anthracènes.

Trois particularités surtout sont à retenir dans cette réaction, qui a fait l'objet d'un travail approfondi de la part de Manchot (3) :

1° Il y a exactement un atome d'oxygène actif par molécule d'anthrahydroquinone oxydée.

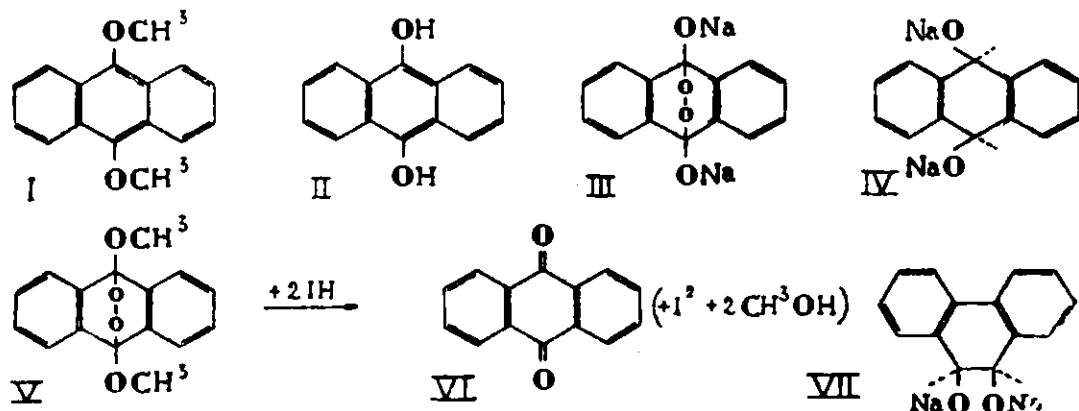
2° Il n'a pas été isolé de peroxyde intermédiaire.

3° L'oxydation se produit à l'obscurité.

Alors que la première observation s'accordait parfaitement avec nos données actuelles sur les anthracènes, la deuxième et, plus encore, la troisième s'en écartaient nettement. Aussi avons-nous

repris le travail en comparant l'autoxydation de l'anthrahydroquinone et celle de son éther diméthylque, I, composé lui-même photooxydable, d'après les observations de Meyer et Eckert (4).

Nous avons établi antérieurement (5) que le mésodiméthoxyanthracène, I, se comportait comme un corps anthracénique ordinaire, c'est-à-dire qu'il absorbait une molécule d'oxygène à la lumière pour donner le peroxyde normal V. Ce peroxyde, ainsi qu'il



arrive à d'autres de la série, celui de l'anthracène par exemple, se décompose par pyrolyse sans émettre d'oxygène libre en quantité notable; contrairement à ce que l'on aurait supposé, il n'est pas dissociable. Néanmoins, sa constitution peroxydique ne fait aucun doute d'après le pouvoir oxydant (V à VI).

Par la suite, nous avons vérifié que le mésodiméthoxyanthracène n'était pas oxydable en solution à l'obscurité.

Il y avait lieu de penser que l'action de l'oxygène devait se passer de même pour l'anthrahydroquinone en solution alcaline, le peroxyde, III, ayant passé inaperçu auparavant, tout comme son analogue diméthylé, V. De plus, l'exemple du diéther méthyllque donnait à supposer que la sensibilité de l'anthrahydroquinone à la lumière pouvait être plus grande que ne l'avait imaginé Manchot et exigeait des précautions spéciales pour les expériences à l'obscurité.

Nos essais ont été effectués suivant une technique, dont nous pensons qu'elle met hors de cause toute irradiation actinique. Ils confirment entièrement les résultats de Manchot: l'oxydation se fait à l'obscurité complète et elle ne donne pas de peroxyde organique isolable.

Ce résultat offre un grand intérêt pour la théorie de l'union labile de l'oxygène aux structures anthracéniques. D'une part, en effet, l'étroite analogie des autoxydations de l'anthrahydroquinone sous l'une ou l'autre des deux formes, sel alcalin et éther méthyllque, impose un mécanisme unique pour les deux, donc la production intermédiaire du même type de peroxydes, soit, pour le sel, le peroxyde de formule, III. D'autre part, contrairement aux autres peroxydes anthracéniques, celui-ci ne résulte pas d'un effet photochimique. Il s'ensuit, par analogie, que l'action de la lumière ne doit pas être essentielle à la création de la structure des autres peroxydes mésoanthracéniques, donc, en particulier, de ceux qui

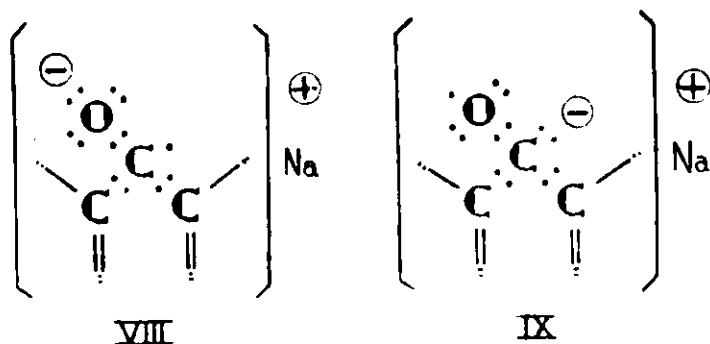
sont dissociables. Si l'on n'a pas encore réussi à éviter l'irradiation pour obtenir ces derniers, ce n'est qu'un accident passager. L'exemple du sel de l'antrahydroquinone montre qu'il doit exister un mécanisme permettant d'accrocher l'oxygène à l'obscurité sur tous les carbones méso.

Comment expliquer pourquoi le sel de l'antrahydroquinone se passe de lumière pour absorber l'oxygène, alors que les autres corps anthracéniques en ont eu toujours besoin jusqu'à ce jour? La couleur intense et anormale du sel suggère une explication plausible. Bien que les colorations intenses ne soient pas toujours l'indice de l'existence de formes radicales (conf. 6), on peut admettre ici que le sel est fortement coloré parce qu'il est partiellement transformé en un diradical IV, se rattachant aux métalcétyles,

$[Ar]^2 \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{ONa} \\ \vdots \end{array}$: ce serait un bismétalcétyle. Or, justement, Mul-

ler (6) a démontré que le dérivé correspondant de la phénanthrène-hydroquinone, VII, était partiellement dissocié en forme radicale, caractérisée par son paramagnétisme. On comprend alors que la réaction de l'oxygène se produise immédiatement et sans adjuvant d'aucune sorte, lumière ou autre, comme avec les métalcétyles en général. Au contraire, les autres dérivés anthracéniques ne doivent pas exister sous la forme diradical, puisqu'ils ne sont pas directement autoxydables. Il est même probable que le diradical n'est pas formé par la lumière, si l'on en juge par la cinétique compliquée de la photooxydation (voir à ce sujet 7).

Il resterait à savoir pourquoi l'état radical se trouve être assez stable pour subsister dans les sels de l'antrahydroquinone alors qu'il n'existe pas dans ses éthers. Nous pensons que cette importante différence tient à l'ionisation des sels. On peut envisager par exemple, les deux formes électroniques, VIII et IX, de l'ion négatif : elles se distinguent l'une de l'autre par la place qu'occupe la charge négative en excédent, soit sur l'oxygène, VIII, soit sur le carbone, IX, la valence libre (électron non couplé) passant réciproquement du carbone, VIII, à l'oxygène, IX. Comme il y a certaine-



ment peu de différence d'énergie entre les deux, il en résulte une stabilisation par résonance de l'état moléculaire correspondant qui est un état radical. Rien d'analogue ne pouvant se produire avec les éthers de l'antrahydroquinone, pas plus d'ailleurs qu'avec les autres corps anthracéniques, on comprend que, seuls, les sels

manifestent l'autoxydabilité spontanée à l'obscurité, puisque, seuls, ils ont la possibilité de rester à l'état radical. Quant à la fugacité du peroxyde intermédiaire, elle s'explique par la facilité plus grande que chez tout autre peroxyde anthracénique d'un réarrangement stabilisateur : l'oxygène fixé peut repartir aussitôt à l'état d'ion négatif, par simple échange de charges entre atomes d'oxygène portés par un même carbone. Comme, par ailleurs, le métal est en dehors de la molécule en tant qu'ion positif, aucun déplacement intramoléculaire d'atomes n'a lieu d'intervenir : ainsi est réduit au minimum le nécessaire pour entraîner le réarrangement qui conduit à l'anthraquinone et au peroxyde de sodium.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Autoxydation à l'obscurité totale de l'antrahydroquinone sodée

L'étude de l'autoxydation à l'obscurité de corps très oxydables entraîne nécessairement un mode opératoire assez délicat. Après plusieurs essais, nous nous sommes fixés sur une technique relativement simple, et assez générale pour être utilisable à d'autres recherches similaires, que le phénomène soit lent ou qu'il soit rapide.

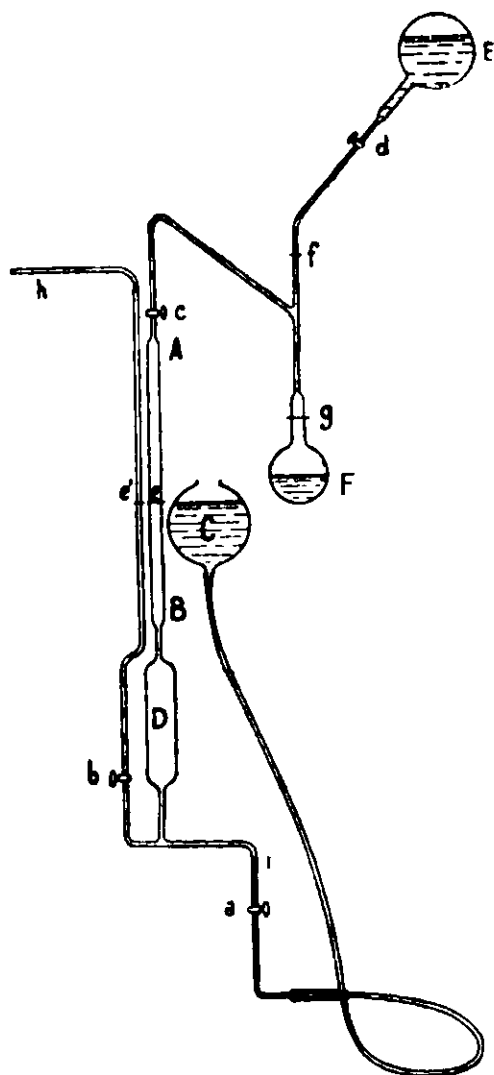
L'appareil, entièrement en cristal soudé, est représenté ci-contre (*fig. 1*). Il comprend essentiellement trois parties : un ballon laboratoire, F, un réservoir à solvant, E, et un tube gradué, AB. Le tube est prolongé vers le bas par un réservoir, D, d'une capacité peu inférieure au volume libre du ballon-laboratoire, F, et de ses annexes entre les robinets *c* et *d* : ce réservoir est calculé de manière à obtenir automatiquement l'affleurement du mercure à un niveau connu de la partie graduée, au moment où l'on envoie l'oxygène sur la substance à oxyder. La canalisation *h*, commandée par le robinet *b*, sert à mettre en communication soit avec la pompe à vide, soit avec une réserve d'oxygène pur. Il y a enfin une cuve à mercure, C, munie d'un robinet *a*.

Pour effectuer une opération on sépare en *f* et *g* les ballons E et F. On remarquera pour ce dernier que la coupure doit être pratiquée dans le col et non pas dans la partie rétrécie qui le surmonte. C'est une petite complication imposée par la nécessité d'introduire un tube de verre dans le ballon.

a) *Préparation du ballon-laboratoire F.* — Ce ballon, d'une capacité de 50 cm³ environ, reçoit d'abord le poids voulu d'oxanthrone $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{CO}}{\text{CHOH}}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$, pure et sèche. On y introduit ensuite un tube de verre contenant une quantité de soude fondue, un peu supérieure au poids théorique. Pendant la soudure du ballon en place, on évite le contact entre l'oxanthrone et l'alcali.

b) *Préparation du ballon E contenant le solvant.* — On y introduit d'abord de l'eau distillée, puis on en chasse soigneusement les gaz dissous et enfin on le soude en *f* à l'appareil (le rodage du

robinet *d* doit être spécialement soigné, de façon à éviter toute rentrée d'air pendant l'expérience).



c) *Préparation de l'appareil.* — On ferme le robinet *a* surmonté jusqu'en *i* d'une petite quantité de mercure, puis on fait le vide dans toute la capacité jusqu'en *d* et l'on ferme le robinet *c*.

d) *Préparation du sel de sodium.* — On ouvre le robinet *d* et on laisse couler dans le ballon F 25 cm³ d'eau distillée (un repère est prévu sur le ballon F). Il se développe instantanément une intense coloration rouge sang due au sel $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CONa} \\ \text{CONa} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ en même temps que se produit un léger dégagement de chaleur avec vive ébullition. On abandonne pendant une demi-heure, de façon à rétablir l'équilibre de température.

e) *Opération proprement dite.* — On introduit dans le réservoir D de l'oxygène pur sous la pression atmosphérique, puis on ouvre le robinet *a*, le mercure monte rapidement dans le réservoir D et dépasse le robinet *b* que l'on ferme alors, puis on coupe en *h* pour établir le contact avec l'atmosphère.

On entoure le ballon F de papier noir et l'on fait l'obscurité complète dans la pièce, en éclairant simplement la graduation au

moyen d'une lampe de 4 volts voilée de plusieurs épaisseurs de papier rouge. Cet éclairage doit être assez faible pour qu'il soit nécessaire de séjourner au moins trente minutes dans l'obscurité avant d'être en mesure de l'utiliser. On complète encore les précautions en intercalant un écran opaque entre le tube gradué A et le ballon F.

Quand tout est prêt, on envoie l'oxygène dans le ballon F, en ouvrant le robinet *c*. Le mercure monte aussitôt dans le réservoir D : on ouvre alors le robinet *b*, pour établir le niveau libre du mercure dans la branche *b h*. On détermine enfin à intervalles réguliers les niveaux *e* successifs, en même temps que les différences de hauteurs *e-d*. On a ainsi toutes les données voulues pour calculer la quantité d'oxygène absorbé et les vitesses. On complète la réaction par une légère agitation de F, que permet l'élasticité des connexions de verre.

Voici nos principales constatations. Le sel de l'anthrahydroquinone s'oxyde rapidement à l'obscurité complète : la vitesse paraît surtout dépendre de la diffusion de l'oxygène à travers la bouillie cristalline d'anthraquinone instantanément formée.

Quand le gaz a cessé d'être absorbé à l'obscurité, l'oxydation est arrivée à son terme et l'irradiation ne la fait pas progresser.

Le seul produit isolable est l'anthraquinone, sans peroxyde organique.

Diméthoxy-9-10-anthracène (éther diméthylque de l'anthrahydroquinone) [C₁₆H₁₄O₂], I.

Le produit a été préparé par la méthode de K. H. Meyer (8) : additions alternatives, par petites quantités, de potasse et de sulfate de méthyle dans une solution alcoolique de méso-méthoxyanthrone.

Dans un ballon de 500 cm³, on introduit 2,46 g. de méso-méthoxyanthrone, $C_6H_4 < \overset{CO}{CH(OCH_3)} > C_6H_4$ (fusion 104-105°) et 245 cm³ d'alcool à 96°. Par un tube plongeant, on fait arriver au fond du liquide un courant d'hydrogène destiné à chasser l'air et à produire une agitation favorable. On chauffe à 70°, température qui est maintenue pendant toute l'opération. On verse alors quelques gouttes d'une solution aqueuse de potasse à 50 0/0 et l'on décolore la teinte rouge qui en résulte par addition de quelques gouttes de sulfate de méthyle. Quand la liqueur est décolorée, ce qui demande quelques minutes, on recommence la double addition jusqu'à ce que l'alcali ne produise plus de changement de teinte : il en est généralement ainsi au bout de 30 minutes. On purifie au benzène, rendement 60 0/0. Le produit pur est coloré en jaune pâle et fond instantanément (bloc) à 202°.

Photooxydation. — On savait déjà par un essai sommaire de H. Meyer et A. Eckert (4) que le diméthoxyanthracène était photo-oxydable, avec transformation en anthraquinone. Nous avons confirmé le fait, mais en établissant, de plus, qu'il se produit comme

terme intermédiaire le photooxyde mésoanthracénique normal, décrit ci-dessous.

La sensibilité photochimique du diméthoxyanthracène est exceptionnellement élevée : c'est la plus grande que nous ayons eu à observer, tant chez les naphtacènes que chez les anthracènes. En solution suffisamment diluée (0,1 g. par litre) et par soleil vif (Juin), on a observé une attaque avancée du produit en 8 secondes, et déjà après une seule seconde on pouvait constater une oxydation décelable. Le photooxyde, étant lui-même photosensible, se transforme rapidement en anthraquinone, ce qui explique pourquoi auparavant il avait passé inaperçu.

Par contre, le diméthoxyanthracène est stable à la lumière sans oxygène, ou dans l'air à l'obscurité : le peroxyde qui se forme est donc bien le photooxyde prévu.

Photooxydiméthoxyanthracène $[C_{16}H_{14}O_4]$, V.

Facile à former, comme il vient d'être dit, ce photooxyde est très difficile à préparer. Nous allons donner de manière aussi précise que possible les conditions favorables, mais sans dissimuler que notre description ne dispensera pas de tâtonnements pour reproduire nos expériences.

On dissout, à l'obscurité, 0,16 g. de diméthoxyanthracène pur dans 400 cc. de sulfure de carbone sec, récemment distillé et conservé sur tournure de cuivre. La solution, qui est jaune et non fluorescente, est versée dans une fiole conique assez grande pour que le niveau du liquide ne s'élève pas dans la partie conique, tout en gardant une épaisseur notable : une capacité de 1 litre convient bien.

On procède à l'irradiation solaire, la plus intense possible, de manière à en réduire au minimum la durée. On agite fréquemment et l'on arrête l'action lumineuse un peu avant la décoloration complète.

La suite du traitement doit se faire non seulement à l'abri du jour, mais même d'une lumière artificielle trop vive : l'obscurité est préférable.

Le sulfure de carbone est éliminé par évaporation à froid, sous vide à la trompe, sans ébullition, afin d'éviter la rentrée d'air normalement utilisée à régulariser le bouillonnement. Le résidu sec est repris par 50 cm³ d'éther de pétrole (ébullition 40-50°). La nouvelle solution, filtrée, est abandonnée à l'obscurité, en une salle à température constante, dans un cristalliseur de diamètre tel que le liquide forme une couche de 2 cm. On recouvre par un deuxième cristalliseur de plus grand diamètre renversé sur le premier, afin de modérer l'évaporation qui doit durer au moins 48 heures. Si l'on possède déjà des cristaux du produit, il est préférable de disposer deux ou trois amorces sur le fond du récipient. On obtient ainsi 0 g. 12 de cristaux incolores, volumineux, d'un triage commode ; on les purifie par recristallisation en éther de pétrole.

Le peroxyde se présente sous forme de cristaux massifs, incolores,

solubles dans la ligroïne et le benzène, très solubles dans le sulfure de carbone. Les solutions ne sont pas fluorescentes. Il fond instantanément à 144-145° (bloc) en se décomposant et laisse sur le bloc un résidu cristallisé d'anthraquinone. Sous le vide de la trompe à mercure, il manifeste une volatilité sans analogue chez les photo-oxydes : il sublime sans décomposition dès 80°. Il s'altère assez rapidement à la lumière, sous vide ou à l'air libre, à l'état sec ou en solution. Il est réduit quantitativement en anthraquinone par l'acide iodhydrique (iodure de potassium en solution dans l'acide acétique) ($V \rightarrow VI$). Par chauffage brusque à l'air libre, il fournit de l'anthraquinone avec un excellent rendement.

La volatilité du produit empêche d'étudier sa décomposition thermique par notre technique habituelle avec appareil à extraire les gaz : le peroxyde passerait dans les canalisations bien en dessous des températures où il commence à être attaqué. Nous avons pratiqué le chauffage dans un tube scellé sous vide poussé, que l'on a ouvert sur la cuve à mercure après refroidissement. La décomposition est complète à 180° : elle ne donne qu'une faible quantité de gaz, de l'ordre de trois centièmes de molécule, où l'on a constaté l'absence de gaz carbonique et la présence d'oxygène. Il semblerait ainsi que la pyrolyse du peroxyde de diméthoxyanthraquinone émit des traces d'oxygène libre, pas assez toutefois pour qu'il soit justifié de conclure à une dissociation partielle.

Sur les parois du tube scellé on a observé, après chauffage, de fines aiguilles d'anthraquinone; il n'y avait plus de diméthoxyanthracène, mais un liquide huileux jaune qui n'a pas été examiné.

Analyse. — Trouvé : C, 70,38; H, 5,12. — C, 70,82; H, 5,09. — Théorie pour $C_{16}H_{10}O_4$: 71,08 et 5,22.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. DUFRAISSE et A. ETIENNE, *C. R.*, 1935, 201, 280.
- (2) P. WEIGERT et L. KUMMERER, *Ber.*, 1914, 47, 898.
- (3) W. MANCHOT, *An.*, 1900, 314, 177.
- (4) H. MEYER et A. EKERT, *Monatsh.*, 1918, 39, 241.
- (5) Ch. DUFRAISSE et R. PRIOU, *C. R.*, 1937, 204, 127.
- (6) E. MÜLLER, *Angew. Chem.*, 1938, 51, 657.
- (7) Ch. DUFRAISSE, *Soc. Chim.*, 1939, 5, t. 6, p. 444.
- (8) K. H. MEYER, *An.*, 1911, 379, 70.

Paris, Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique.

N° 192. — Etudes sur l'effet Raman : la fréquence caractéristique de la double liaison des imines, par A. KIRRMANN et P. LAURENT.

(8.6.1939.)

Une série de 9 imines $R-CH=N-R'$, aliphatiques et cycliques, ont été étudiées.

Elles possèdent toujours, dans leur spectre Raman, une raie attribuable à la double liaison $C=N$. Sa fréquence caractéristique est extrêmement voisine de celle de la liaison éthylénique (trans) dans des composés analogues.

La réfraction moléculaire de ces imines donne une valeur voisine de 0,9 comme incrément de leur double liaison.

Parmi les conclusions que permet l'effet Raman, ce sont celles qui découlent des raies de liaisons multiples qui sont le plus nettes.

Tous les composés à liaison double ou triple donnent des raies qui se placent dans l'intervalle qui sépare, pour les dérivés saturés, les fréquences de déformation et les fréquences de vibration. L'intensité et la position de ces raies permettent un pointage net et sans ambiguïté.

Parmi les doubles liaisons, le groupe éthylénique et le groupe carbonyle ont été abondamment étudiés. Leurs fréquences, quand les structures sont identiques par ailleurs, sont assez voisines, avec une différence qui est souvent de l'ordre de 50 à 70 cm^{-1} à l'avantage du groupe carbonyle (tableau I).

TABLEAU I.

	ν		ν	Δ
$CH_2=CH_2$	1620	$CH_2=O$	1768	148
$R-CH=CH_2$	1642	$R-CH=O$	1720	78
$Ar-CH=CH_2$	1636	$Ar-CH=O$	1696	60
$R'>C=CH_2$	1652	$R'>C=O$	1710	58
$R>C=CH_2$	1629	$R>C=O$	1679	50
$Ar>C=CH_2$	1634	$Ar>C=O$	1736	82
$CH_2.C=CH_2$		$CH_2.C=O$		
OC_2H_5		OC_2H_5		
$CH_3.C=CH_2$	1635	$CH_3.C=O$	1798	113
Cl		Cl		

La double liaison des imines par contre n'avait été que peu étudiée. A notre connaissance, une seule imine, $C_6H_5.N=CH.C_6H_5$, a été examinée par Bonino et Cella (1). En cherchant d'autres exemples du groupement $C=N$, nous n'avons pu en trouver que de forme plus compliquée, comportant en particulier un groupement

oxygéné fixé, soit sur le carbone dans les imidoéthers (2), soit sur l'azote dans les oximes (3) (4) (*).

Il convenait donc d'entreprendre une étude systématique de la double liaison $C=N$ dans une série de dérivés aussi simples que possible.

Partant des résultats acquis pour les groupements $C=O$ et $C=C$, on peut faire certaines prévisions pour la fréquence de $C=N$. Le numéro atomique 7 de l'azote étant compris entre ceux du carbone et de l'oxygène, on s'attend à un décalage régulier des fréquences dans la série $C=C$, $C=N$, $C=O$, comme cela s'observe d'ailleurs dans la série des triples liaisons :



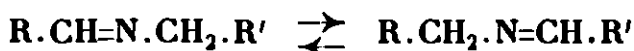
la fréquence de $C\equiv N$ étant d'ailleurs plus près de $C\equiv O$ que de $C\equiv C$.

On peut ainsi prévoir une exaltation d'environ 30 cm^{-1} pour $C=N$ par rapport à $C=C$, soit 1700 environ, ($1675 + 30$) à l'intérieur d'une chaîne linéaire.

Pour l'étude du groupe $C=N$ il aurait été tout indiqué de commencer par celle des imines vraies $R.CH=N.H$. Mais ceci posait le problème préliminaire de la stabilisation de ces composés dont Mignonac a montré la grande instabilité (5). Nous avons donc commencé par préparer des aldimines substituées de formule générale $R.CH=N.R'$.

Ces composés ne sont pas très stables non plus. Ceux dérivés de la formaldéhyde n'ont été obtenus que sous forme de trimères. Leurs homologues sont isolables bien que certains se polymérisent encore assez facilement. Ces polymérisations, plus ou moins rapides selon les préparations, mènent à des trimères ou à des composés plus compliqués dont l'étude est en cours.

Les conclusions peuvent être également rendues plus délicates par un équilibre tautomérique déjà signalé par Louis Henry (6) et par Turcan (7).



Nous avons pu cependant obtenir les spectres de neuf aldimines, aliphatiques ou cycliques, et tirer quelques conclusions générales des fréquences caractéristiques observées.

Pour chaque imine nous avons observé une raie forte dans la région des raies éthyéniques. Sa fréquence, remarquablement constante pour des composés très différents, est de 1670 environ, en série grasse.

(*) On trouve dans la bibliographie des indications relatives aux isocyanates qui contiennent une double liaison $C=N$ cumulée avec une liaison $C=O$. Il faudrait les comparer aux carbures alléniques dont la fréquence s'éloigne d'ailleurs beaucoup de celles de $C=C$ ou de $C=O$.

(**) La triple covalence dans l'oxyde de carbone, confirmée par le spectre Raman, a été proposée depuis assez longtemps à la suite de la théorie électronique et répond bien à l'étroite analogie des propriétés physiques avec N_2 . Voir par exemple Sidgwick (12).

Ce résultat est en complet désaccord avec les prévisions. Non seulement la fréquence de $C=N$ est très voisine de celle des trans-éthyléniques correspondants (1675), mais de plus le décalage est de sens contraire. La comparaison avec les dérivés trans paraît légitime car dans les carbures c'est la forme trans qui est généralement la plus stable. Dans le cas où un seul isomère est connu c'est aussi généralement le trans. Mais même la comparaison des imines aux dérivés cis n'amènerait pas une concordance avec les prévisions.

Ce fait surprenant et inattendu ne semble pas être une coïncidence. Il apparaît avec les données bibliographiques que les groupements $C=C$ et $C=N$ sont influencés de la même manière par les substituants (tableau II).

TABLEAU II.

$\text{a. CH=CH.R' (trans)}$	1675	R. CH=N.R	1673		
$\text{Ar. CH=CH.R (trans)}$	1659	Ar. CH=N.R	1654		
Ar. CH=CH.Ar	1632	Ar. CH=N.Ar	1637		
R.C=CH_2	1654	R.C=N.H	1655	R.C=O	1736
$\begin{array}{c} \\ \text{O} \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{R.C=NH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1610	$\begin{array}{c} \text{O.R} \\ \\ \text{R.C=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1660

Ainsi les homologues supérieurs des imines font baisser légèrement la fréquence (1673 à 1668), comme cela s'observe pour les carbures.

La comparaison des imidoéthers étudiés par Kohlrausch et Seka (2) $\text{CH}_3.\text{C.O.C}_2\text{H}_5$ avec l'éther vinylique $\text{CH}_3.\text{C.O.C}_2\text{H}_5$ préparé



par l'un d'entre nous (8) montre que la concordance se maintient également (1655 pour l'imidoéther, contre 1654 pour l'éther vinylique).

La comparaison du propénylbenzène (1659) à $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH=N.R}$ (1654) montre que le parallélisme se conserve encore en série benzénique.

Ce résultat nous permet, en comparant le dipbényléthylène à l'imine étudiée par Bonino et Cella (1), d'attribuer à la double liaison la fréquence 1637 qui se trouve dans leur spectre, et non pas une raie entre 1400 et 1500 comme ils l'indiquent.

Ces considérations permettent de conclure à l'analogie étroite qui existe entre les groupements $C=C$ et $C=N$, et à la similitude des influences des substituants CH_3 , $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, C_6H_5 et $\text{O.C}_2\text{H}_5$.

La comparaison des raies autres que celle de la double liaison mène également à des concordances intéressantes pour des composés comparables. Ainsi on peut rapprocher l'hexène 3 de $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH=N.CH}_2.\text{CH}_3$, le pentène 2 de $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH=N.CH}_3$, et le propénylbenzène de $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH=N.CH}_3$.

Nous avons marqué d'un astérisque (voir les résultats expérimentaux) les raies qui ont leur homologue dans les composés éthyléniques.

Ces imines posaient aussi un problème de réfraction moléculaire.

Nous avons trouvé pour C=N une exaltation moyenne de $\Delta=0,95$ (tableau III). Ce résultat demande à être confronté avec les données de la bibliographie.

TABLEAU III.

	Eb	$\Delta = R. M. \text{ calc.} - R. M. \text{ th.}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{CH}_3$	51°	0,9
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	72°	1,06
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	100°	0,94
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$	124°	0,92
$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	E ₁₇ = 76°	0,96
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$	E ₁₇ = 48°	1,1
$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$	E ₁₃ = 73°	1,26

Eisenlohr (9) donne 3,776 pour C.N=C, ce qui correspond à 0,92 pour C=N (3,776 - 2,84 pour N $\searrow$). Cette valeur serait concordante avec nos résultats. Cependant on obtient ce nombre en prenant la moyenne entre deux résultats seulement, l'un pour une imine ($\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$), l'autre pour un composé contenant le groupe N=C=N. Cette moyenne n'est justifiée que si l'exaltation correspondant à ce groupement est égale à deux fois celle de C=N. Or Bonis (10) a montré que pour les alléniques linéaires (-C=C=C-) il y avait en plus du double de l'incrément de C=C une exaltation d'environ 0,5. Par suite seul le nombre 3,675 correspondant à l'imine pouvait être retenu. Il lui correspond 0,82 pour C=N.

Plus récemment Auwers et Ottens (11) ont indiqué 4,10 pour C=N.C, sans indiquer toutefois les composés dont ils déduisent cette valeur. En particulier, on ne sait si ce groupement fait partie d'un cycle ou non. Le nombre 1,26 qui découlerait de cette valeur pour C=N ne saurait être mis sans autre précision en regard de nos valeurs qui sont le résultat d'une série.

La moyenne de 0,95 sera d'ailleurs précisée encore dans une ultérieure publication relative à l'étude chimique des imines.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Préparations. — Toutes les imines ont été obtenues par la réaction de Schiff.



1) Aldéhyde propionique et méthylamine (propylidène-méthylamine) :

$$\begin{array}{lll} n_{19} = 1,3955 & d_{19} = 0,732 & \text{Eb.} = 51^\circ \\ \text{R. M. th.} = 22,4 & \text{R. M. calc.} = 23,3 & \Delta = 0,9 \end{array}$$

Spectre :

* 410	f	904	f	* 1267	tf	1417	aF	* 2840	f
442	tf	922	f	* 1318	f	* 1458 $\pm$ 11	m fl	* 2886	f
538	m	983	af	* 1371	tf fl	1673	aF	* 2940	f
635	tf	* 1062	m					* 2971	f

2) Aldéhyde propionique et éthylamine (propylidène-éthylimine) :

$$n_{D,18,5} = 1,390 \quad d_{4,18,5} = 0,731 \quad Eb. = 72^{\circ}$$

$$R. M. th. = 27,04 \quad R. M. calc. = 28,1 \quad \Delta = 1,06$$

Spectre :

508	?	924	m	* 1262	m	1427	f	2038	tf
614	?	* 1004	tf	* 1302	f	* 1450	aF	* 2074	tf
* 892	af	* 1060	tf	1336	tf	1670	F	* 2903	tf
		1082	tf	* 1378	f n			* 2937	m
								* 2975	m

L'exaltation de la réfraction moléculaire trouvée pour ce composé est un peu supérieure à la moyenne de 0,95 trouvée pour les autres imines. Ce composé plus particulièrement encore que les autres donne des anomalies de point d'ébullition : lors d'une distillation lente (1 goutte par 5 ou 6 secondes) on observe 68° ; lors d'une distillation plus rapide (1 goutte par seconde), on observe le palier de distillation à 72° .

3) Aldéhyde butyrique et éthylamine (butylidène-éthylimine) :

$$n_{D,18} = 1,4075 \quad d_{4,18} = 0,747 \quad Eb. = 100^{\circ}$$

$$R. M. th. = 31,66 \quad R. M. calc. = 32,6 \quad \Delta = 0,94$$

Spectre :

910	tf	1065	tf	1373	f n
940	tf	1100	f	1450	aF
1038	af	1264	af n	1670	aF

4) Aldéhyde butyrique et propylamine (butylidène-propylimine) :

$$n_{D,18} = 1,4150 \quad d_{4,18} = 0,761 \quad Eb. = 124^{\circ}$$

$$R. M. th. = 36,28 \quad R. M. calc. = 37,2 \quad \Delta = 0,92$$

Spectre :

892	af	1075	f	1291	af	1446	F n	2829	f n
948	f	1104	f	1342	f	1668	F	2875	m
1012	tf	1235	m	1375	f n			2936	m
1043	f	1257	f					2907	af

5) Aldéhyde heptylique et propylamine (heptylidène-propylimine) ;

$$n_{D,18} = 1,430 \quad d_{4,18} = 0,783 \quad Eb. = 76^{\circ}$$

$$R. M. th. = 50,14 \quad R. M. calc. = 51,1 \quad \Delta = 0,96$$

Spectre :

1666

Malgré les précautions prises dans divers essais, il ne nous a pas été possible d'obtenir cette imine sans fluorescence : le fond continu du cliché n'a permis que le repérage de la raie éthylénique sans ambiguïté.

6) Aldéhyde acétique et cyclohexylamine (éthylidène-cyclohexylimine) :

$$n_{D,18} = 1,459 \quad d_{4,18} = 0,855 \quad Eb. = 48^{\circ}$$

$$R. M. th. = 38,9 \quad R. M. calc. = 40 \quad \Delta = 1,1$$

Spectre :

323	m	795	af	1073	tf	1439	aF
453	tf	840	f	1258	af	1666	m
482	tf	1027	af	1301	tf		
498	f	1049	tf	1338	f n		

7) Aldéhyde butyrique et cyclohexylamine (butylidène-cyclohexylimine) :

$n_{D,20} = 1,4572$	$d_{4,20} = 0,846$	$Eb_{20} = 73^{\circ}$
R. M. th. = 47,94	R. M. calc. = 49,3	$\Delta = 1,26$

Spectre :

268	f n	797	m	1030	m	1243	af	1390	tf	2850	m
308	f	812	af	1074	af	1260	aF	1443	TF	2924	m n
485	f	891	af	1158	tf n	1301	f	1667	F		
524	tf	1031	aF	1183	f	1342	m				

8) Aldéhyde benzoïque et méthylamine (benzylidène-méthylimine) :

$n_{D,20} = 1,55,28$	$d_{4,20} = 1,073$	$Eb_{20} = 74-75^{\circ}$
R. M. th. = 37,3	R. M. calc. = 35,4	$\Delta = -1,9$

Spectre :

303	tf n	856	af	* 1213	aF	1402	F	1582	af
* 363	f	* 1001 $\pm$ 7	F	1232	aF	* 1452	f n	* 1603	TF
* 619	aF	* 1029	af	1297	f	1494	f n	1654	TF
639	f	* 1173	m	1314	tf	1547	f n		

Ce composé n'a pas été obtenu très pur. Une raie 1705, assez faible d'ailleurs, est attribuable à un peu d'aldéhyde benzoïque, dont le produit est difficile à séparer. La valeur de la réfraction moléculaire est donc sujette à caution. Cela ne change rien à la fréquence caractéristique.

9) Aldéhyde propionique et allylamine (propylidène-allylimine) :

$n_{D,20} = 1,439$	$d_{4,20} = 0,826$	$Eb = 70-73^{\circ}$
R. M. th. = 26,57	R. M. calc. = 23,43	$\Delta = -0,14$

Spectre :

920	af n	1290	F	1641	F	2916	af n
997	tf	1418	m	1670	f	2981	f
1233	f	1439	f n			3009	m
						3062	f

Ce produit obtenu en faible quantité n'a pas pu être purifié aussi bien que les composés saturés. La valeur de la réfraction moléculaire ne peut donc pas être utilisée.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) G. BONINO et P. CELLA, *Atti Lincéi*, 1932, 15, 568.
- (2) K. KOHLRAUSCH et R. SEKA, *Z. phys. chem.*, 1938, B 38, 72.
- (3) M. MILONE, *Gazz. Chim. Italiana*, 1937, 67, 527.
- (4) H. BERNSTEIN et W. MARTIN, *Trans. roy. Soc. Canada*, 1937, 31, 105.
- (5) G. MIGNONAC et H. WEINREICH, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, [5], 4, 1966.
- (6) L. HENRY, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1904, p. 741.

- (7) J. TURCAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 486,
 (8) A. KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 841.
 (9) F. EISENLOHR *Z. phys. Chem.*, 1912, 79, 129.
 (10) M. BOUIS, *Ann. Chim.*, 1928, 9, 444.
 (11) K. AUWERS et B. OTTEN, *Ber.* 1924, 57, 447.
 (12) N. SIDOWICK, *Chem., Rev.*, 1931, 9, 77.

(Faculté des Sciences de Strasbourg,
 Laboratoire de Chimie organique.)

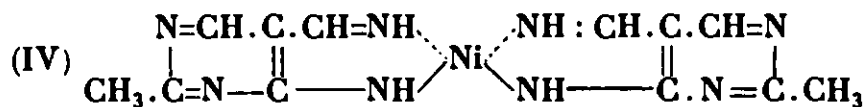
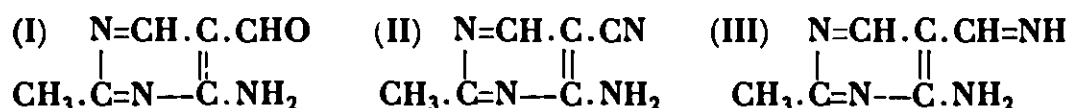
N° 193. — Formation de complexes d'aldimine-amine lors de l'hydrogénation de nitrile-amine par le nickel catalytique; par MM. Marcel DELÉPINE et K. A. JENSEN.

(17.6.39.)

Dans ce travail, on expose trois nouveaux exemples de la transformation de la fonction nitrile en aldimine, lors de l'hydrogénation de deux nitriles-amines et d'un nitrile-phénol par le nickel Raney. Les aldimes se séparent sous forme de complexes par suite de la participation du métal à la réaction.

L'un de nous (1) a exposé comment, par suite de la participation du nickel à la formation d'un complexe qui l'immobilise momentanément, la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine (I) prenait naissance au cours de l'hydrogénation de la méthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine (II).

L'hydrogénation ayant lieu en présence d'ammoniaque, le complexe de nickel fut considéré comme ayant la formule IV, qui en fait un dérivé de l'aldimine-amine (III).



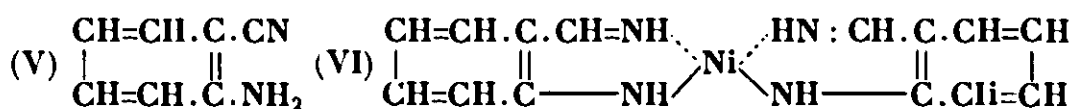
L'hydrogénation du nitrile conduit donc en premier lieu à l'aldimine; celle-ci agit sur le nickel, ainsi que cela a été vérifié expérimentalement. En outre, il a été montré que l'on peut favoriser la formation du complexe de nickel, d'où il est aisé d'extraire l'aldéhyde, si l'on met à l'avance un sel de nickel dans le mélange à hydrogéner : nitrile-amine, ammoniaque et nickel de Raney. On obtient ainsi à volonté l'aldéhyde-amine (I), au lieu de l'attendre de la réaction fortuite qui l'avait fournie en premier lieu. Sa production par d'autres voies serait sans doute délicate.

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1938, 5, 1539. — *C. R. Ac. Sc.* 1938, 206, 865.

Il nous a paru qu'il ne fallait pas rester sur cet exemple unique; l'objet du présent travail est précisément d'en apporter deux nouveaux et même un troisième. Le premier se rapporte à l'éthyl-2-amino-4 cyano-5 pyrimidine, homologue qui s'est comporté comme on s'y attendait, en donnant un complexe de nickel d'où fut isolé l'aldéhyde prévu; cet aldéhyde, comme l'homologue inférieur, attaque le nickel en milieu ammonio-alcoolique.

Ceci étant, il a semblé intéressant de voir si l'ortho-amino-benzonitrile V, qui présente les fonctions nitrile et amine en les mêmes situations que les dérivés pyrimidiques, ne se conduirait pas comme eux.

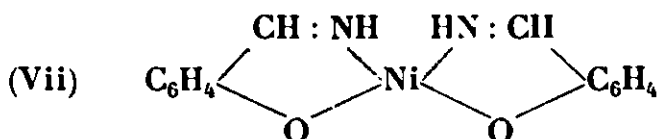
Les expériences sont plus difficiles, mais on a bien obtenu le complexe décrit par Pfeiffer assez récemment (2), avec la formule VI.



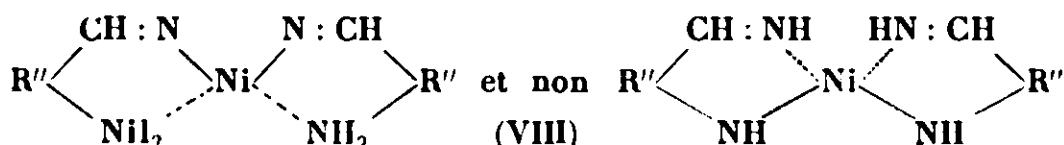
Par contre, l'action de l'orthoaminobenzaldéhyde sur le nickel en milieu ammoniacal reproduit, en dehors de ce complexe, un autre complexe qui dérive d'un produit de condensation (Voir le détail plus loin).

Ajoutons enfin que le nitrile salicylique donne avec facilité le complexe de nickel de la salicyl-aldimine en vertu de la même transformation de sa fonction nitrile en fonction aldimine. Sans prétendre que ce blocage de la fonction aldimine au cours de la réduction des nitriles hydroxylés ou aminés soit général, on peut au moins dire que les présentes recherches l'ont vérifié.

Avant de passer à l'examen des hydrogénations, quelques réflexions s'imposent sur la constitution des complexes. L'un de nous avait adopté la formule de Pfeiffer, rappelant celle des complexes des salicylaldimines, mais si dans ce dernier cas, il est légitime d'adopter la formule VII :



qui en fait des espèces de phénolates, avec valences coordinatives vis-à-vis de l'azote iminé, rien n'impose pour tous les complexes d'amino-aldimines une structure parallèle. A priori, il semble même que des atomes d'hydrogène azotés, ce soit celui des aldimines qui doive être le plus acide; de sorte que la formule du complexe peut parfaitement être :



(2) *J. f. prakt. Chem.* (2), 1937, 149, 217 (et d'autres travaux à la suite).

Cette opinion s'est trouvée renforcée par l'expérience suivante : si à une solution de méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine on ajoute une solution de chlorure de nickel additionnée d'un excès d'éthylamine, il ne se forme pas de complexe (3); prend-on un peu du mélange et y ajoute-t-on de l'ammoniaque, en moins de 24 heures à froid le complexe orangé apparaît et s'accroît, pendant que le mélange éthylaminé reste intact. Mêmes résultats avec méthylamine, *n*-butylamine, isobutylamine et aniline; de plus, l'oxime, la phénylhydrazone, la semicarbazone ne donnent pas davantage de complexes.

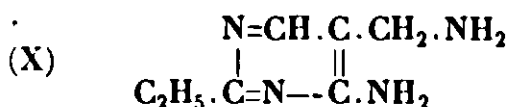
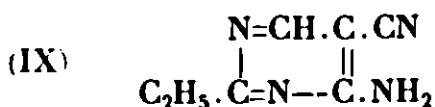
Au contraire, on sait que les salicylalcoylaldimines $\text{HO.C}_6\text{H}_4.\text{CH:NR}$ forment des complexes aisément. C'est que dans ce cas l'oxydrile phénolique joue son rôle d'acide; mais un éther oxyde de l'aldéhyde salicylique $\text{RO.C}_6\text{H}_4.\text{CHO}$, en présence de l'ammoniaque et d'un sel de nickel, ne donne pas de complexe, parce que le groupe OR contrairement au groupe NH_2 ne peut pas former une liaison coordinative.

Ces observations nous semblent bien en faveur de la formule VIII. Disons cependant que Pfeiffer (*loc. cit.*) a décrit des complexes avec les dérivés iminiques substitués (éthylène-diimine et *o*-phénylène-diimine dans le cas de l'*o*-amino benzaldéhyde et de l'oppyrrolaldéhyde, pour lesquels il n'y a plus d'hydrogène iminique et qu'alors sa formule se trouve justifiée. Nous avons constaté qu'on peut aussi obtenir un complexe de nickel à partir de la combinaison de l'éthylène diamine avec l'aldéhyde-amine pyrimidinique I. Dans ce cas, on est fondé à dire que la formation d'un nouvel anneau favorise la production du complexe au point que l'hydrogène aminé entre réellement en jeu. Ces corps seront étudiés plus tard.

Hydrogénation de l'éthyl-2 amino-4 cyano-5 pyrimidine IX.

La pyrimidine fut préparée selon les données de Huber et Holscher (4). Elle fondait à 207° (bloc Maquenne; Huber et Holscher indiquent 198°).

Trois expériences d'hydrogénation ont été faites. Dans la première, on a fixé une molécule d'hydrogène comme si l'on voulait s'arrêter à l'aldimine; dans la deuxième, on a hydrogéné jusqu'à cessation d'absorption, ce qui est arrivé après fixation de 1,4 mol. d'hydrogène, donc à mi-chemin entre l'aldimine et la diamine. Dans la troisième, on a forcé la pression jusqu'à 3 atmosphères, ce qui a porté la fixation à 1,78 mol. d'hydrogène, et a permis de s'assurer qu'il se formait davantage de diamine $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_4$ (X) à partir du nitrile (IX).



(3) L'éthylamine dissout mal l'oxyde de nickel qui se sépare d'abord, mais cela ne change pas les conclusions.

(4) *Ber.* 1938, 71, 98. — Cf. GRÜWE, *H. S. Zeitsch. physiolog. Chem.*, 1936, 242, 89.

Première Expérience. — On s'est conformé pour les proportions à celles du dérivé méthyl-2, soit :

Pyrimidine....	2 g.	Alcool éthylique....	25 cc.	$\text{Cl}_2\text{Ni} + 6 \text{OH}_2$	2 g.
Nickel Raney..	2 g.	Ammoniaque 20/0.	25 cc.	Eau.....	200 g.

On a fixé en 50 minutes 313 cm^3 d'hydrogène. Il s'est formé un précipité jaune qu'on a recueilli par filtration, lavé à l'eau et traité par l'acide acétique à 1/10 bouillant. Par refroidissement, on a obtenu de l'aldéhyde coloré en jaune ; on l'a redissous dans 20 cm^3 d'eau bouillante additionnée d'un peu de noir ; par refroidissement, il s'est séparé 0,15 g. d'aldéhyde incolore ; celui-ci étant séparé, le filtrat additionné de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate acide de sodium a fourni 0,10 g. d'oxime (voir plus bas).

L'aldéhyde restant dans l'eau mère acétique a reconstitué le complexe de nickel par chauffage avec un excès d'ammoniaque au bain-marie. On a ainsi obtenu 0.50 g. de complexe orangé qu'on a fait recristalliser dans l'alcool aqueux bouillant (15 cm^3 d'alcool à 96° et 5 cm^3 d'eau) ; il s'est séparé de belles aiguilles orangées de complexe.

Le filtrat d'hydrogénation séparé du nickel et du complexe fut évaporé et concentré à un tout petit volume, puis additionné d'acide chlorhydrique chaud et filtré ; par refroidissement, on obtint surtout du chlorure d'ammonium (déc. du chlorure de nickel ammoniacal) ; mais les eaux mères étaient riches en une amine qui fut précipitée par l'acide picrique en longues aiguilles de dipicrate de diamine. Rendement en dipicrate : 1,1 g.

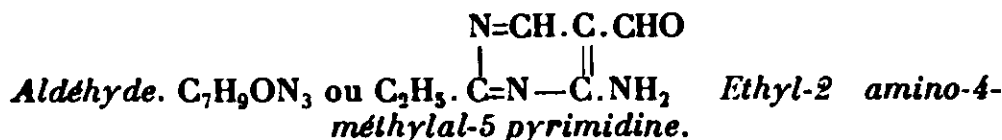
Deuxième Expérience. — Ici l'on employa 5 g. de pyrimidine avec les quantités proportionnelles des autres ingrédients. Fixation de 1 mol. 4 de H_2 en 1 h. 40 minutes.

L'aldéhyde même fut isolé après traitement du complexe et du nickel par 35 g. d'acide acétique à 1/10 bouillant ; après recristallisation, on obtint 0,75 g. d'aldéhyde qu'on fit encore cristalliser une fois.

Troisième Expérience. — On employa encore 5 g. de pyrimidine, 5 g. de nickel et 5 g. de chlorure de nickel, mais en ne prenant que les mêmes quantités de liquides que dans la première expérience et en opérant sous trois atmosphères. On a isolé 1,05 g. d'aldéhyde et dans ses eaux mères 1,20 g. de complexe formé à nouveau (total 1,98 g. d'aldéhyde).

Le filtrat séparé du nickel et du complexe fut évaporé et concentré fortement sous une cloche en présence d'acide sulfurique, mais sans qu'on ait pu en isoler du chlorhydrate de diamine, car il est très soluble. C'est pourquoi on a dû passer par le picrate : on a additionné la solution de 60 cm^3 d'une solution aqueuse chaude saturée d'acide picrique. Par refroidissement, il s'est formé un trouble laiteux qui s'est bientôt organisée en belles aiguilles jaunes ; c'est un dipicrate. Rendement 3,65 g.

En résumé, on a obtenu dans ces expériences l'aldéhyde, son oxime, sa combinaison complexe avec le nickel et le dipicrate de la diamine.



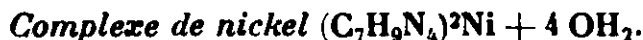
Ce corps se présente en aiguilles semblables à son homologue inférieur et possède des solubilités analogues : peu soluble à froid dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. Point de fusion : 164° (bloc Maquenne).

Analyse	Trouvé	C 56,0	H 6,0	N 27,75	pour $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_3$
	Calculé	C 55,6	H 6,0	N 27,8	

Oxime. — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_4$. Cette substance, comme l'homologue inférieur, se volatilise sans fondre ; elle est très peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Analyse	Trouvé	C 50,8	H 6,1	N 32,4
	Calculé	C 50,6	H 6,1	N 33,7

Il existe une dinitro-2.4-phénylhydrazone en cristaux orangés presque insolubles dans l'eau et très peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles dans l'alcool chaud, fusibles à 290° avec décomposition.



Ce complexe formé directement au cours de l'hydrogénation, recristallisé dans l'alcool aqueux, s'en sépare en belles aiguilles rouge orangé de propriétés semblables à celles du complexe de la méthyl-2 amino-4 méthylal-5 pyrimidine. Séché à l'air, il contient 4 OH_2 seulement, au lieu de sept.

Analyse	Trouvé	Sel hydraté,	Ni 13,4	Sel séché à 115°,	Ni 16,5
	Calculé	Sel hydraté,	Ni 13,7	Sel anhydre,	Ni 16,45

Il a été vérifié que ce complexe se forme à partir de l'aldéhyde et du nickel ; autrement dit, que l'aldéhyde attaque le nickel. Pour cela, on a mis dans un flacon de 150 cm³ : 0,5 g. d'aldéhyde, 2 g. de nickel Raney, 25 cm³ d'alcool éthylique, 25 cm³ d'ammoniaque à 20 0/0 et 100 cm³ d'eau ; après quelques minutes, on voit le nickel se gonfler et la solution se colorer en jaune ; après une agitation mécanique de 24 heures, on a filtré la solution remplie d'une masse orangée flottante, et extrait le complexe avec de l'alcool à 70° bouillant. Les aiguilles orangées obtenues par refroidissement contenaient 16,5 0/0 de Ni pour la substance séchée à 115°, au lieu de 16,45 exigé pour $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_4)_2\text{Ni}$.



Ce corps préparé comme il a été indiqué plus haut cristallise en belles aiguilles jaunes, peu solubles dans l'eau, fusibles avec décomposition à 240°. C'est un dipicrate ; acide picrique trouvé 0/0,

74,7 au lieu de 75,1 (dosé en décomposant le dipicrate par un excès d'acide chlorhydrique, épuisant au benzène, séchant la solution et l'évaporant).

Hydrogénation de l'o-aminobenzonitrile.

L'o-amino-benzonitrile (V) fut préparé selon les données de M. T. Bogert et W. F. Head (5).

Quatrième Expérience. — On a hydrogéné 2 g. d'amino-benzonitrile au lieu de 2 g. de pyrimidine dans le mélange indiqué pour l'expérience 1 ci-dessus. Après 2 heures, la quantité d'hydrogène correspondant à la formation de l'imine était absorbée, mais le mélange a continué à s'hydrogéner et après 4 heures l'absorption était de 670 cm³ (soit 1,65 mol.), intermédiaire entre la formation de l'imine et de la diamine.

Dans cette expérience la masse insoluble formée ne permit pas d'obtenir le composé VI attendu. En filtrant, lavant à l'eau, séchant et traitant avec un mélange de chloroforme et d'alcool, on a bien dissous une matière colorant le solvant en rouge foncé, mais sa grande solubilité dans le nitrobenzène ne permet pas de la penser identique au complexe VI déjà isolé par Pfeiffer. Il se rapproche du corps dont il est question plus loin, à propos de l'action de l'o-amino-benzaldéhyde sur le nickel.

Par contre, dans le filtrat séparé du nickel et du complexe, on a pu identifier la diamine (o-amino-benzylamine). A cet effet, le filtrat fut concentré à petit volume, puis à sec, avec filtrations intercalaires. On a épuisé le résidu avec de l'alcool absolu contenant du gaz chlorhydrique. La solution filtrée additionnée d'éther a donné un précipité cristallin, mais à cause de la présence d'ammoniaque, on n'a pas eu un sel pur. Pour y arriver, on a dissous les cristaux dans un peu d'eau, ajouté de la soude et fait bouillir pour chasser toute l'ammoniaque. Après refroidissement, on épuisa à l'éther; dans la solution éthérée, séchée préalablement sur la potasse solide, un courant de gaz chlorhydrique précipita un dichlorhydrate de teneur en chlore convenable (35,9 0/0 au lieu de 36,4 pour NH₂.C₆H₄.CH₂.NH₂, 2 ClH).

Si au lieu d'éther on se sert de benzène et ajoute de l'acide benzoïque à la solution, on récolte un benzoate fusible à 168° alors que Busch (6) a indiqué 167°.

Cinquième Expérience. — On s'est limité ici à l'absorption d'une molécule d'hydrogène. Le précipité rouge séché était alors presque insoluble dans l'éther et le chloroforme. Il a fallu le nitrobenzène bouillant pour le dissoudre; ce solvant a laissé par refroidissement séparer des cristaux rouges à reflet jaune d'or correspondant bien au produit de Pfeiffer préparé avec l'orthoaminobenzaldéhyde.

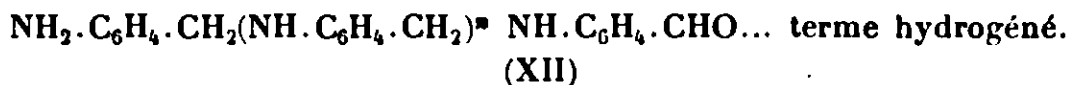
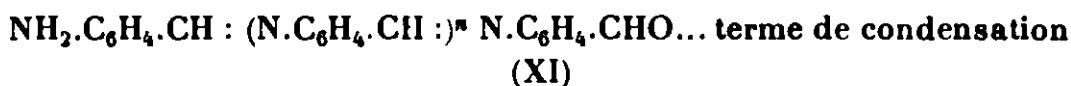
Analyse Trouvé Ni 19,76 au lieu de 19,77 pour C₁₄H₁₄N₂Ni

(5) *Am. Chem. Soc.*, 1902, 4, 1035.

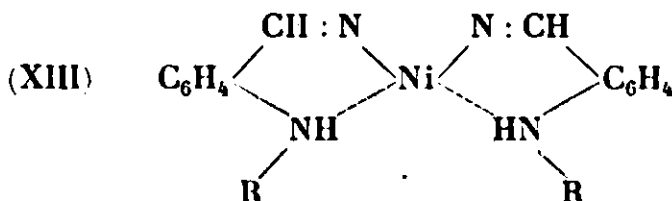
(6) *Busch, J. f. prakt. Chem.* (2), 1895, 51, 113.

Tout se passe donc à peu près selon les prévisions. Toutefois, l'o-aminobenzaldéhyde se comporte avec le nickel même d'une façon un peu plus compliquée que les aldéhydes amino-pyrimidiques. En conduisant l'expérience à la manière accoutumée, il se forme bien un précipité rouge, mais une bonne partie est soluble en rouge foncé dans le chloroforme; c'est avec le résidu insoluble dans le chloroforme, traité au nitrobenzène bouillant, qu'on obtient les cristaux de complexe de Pfeiffer.

La partie très soluble dans le chloroforme, évaporée, ne semble pas pouvoir conduire à un corps pur. On a pensé que c'était une matière plus complexe résultant de l'hydrogénation d'un produit de condensation de l'o-aminobenzaldéhyde dont un terme extrême serait encore aldéhydique, comme par exemple :



Le dernier chaînon, encore amino-aldéhyde, peut former une imine et celle-ci engendrer un complexe de nickel. Appelant R toute la partie $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_n$, on peut écrire ce complexe iminé :



Nous avons cherché à obtenir plus systématiquement le produit soluble en formant d'abord un produit condensé hydrogéné de l'ortho-aminobenzaldéhyde en solution ammoniacale, ce qui peut donner un terme tel que XII, puis en y ajoutant seulement ensuite le sel de nickel destiné à former le complexe. En fait, nous avons hydrogéné un mélange ainsi composé : 3,5 g. d'o-aminobenzaldéhyde, 2,5 g. de Ni, 100 cm³ d'eau, 15 cm³ d'ammoniaque à 20 0/0, 20 cm³ d'alcool éthylique sous une pression de 3 atmosphères, jusqu'à transformation de la moitié de l'aldéhyde en amino-benzylamine; puis nous avons ajouté 3,5 g. de chlorure de nickel et laissé au repos. Il s'est formé un précipité rouge qui fut essoré, lavé à l'eau et épuisé à l'éther. La solution étherée était rouge foncé. Le résidu était un mélange de nickel et du complexe o-aminobenzaldiminique. La solution étherée séchée sur le chlorure de calcium, puis concentrée à 10 cm³ fut additionnée d'éther de pétrole (Eb. < 50°) qui précipita des flocons rouge foncé, lesquels furent essorés et séchés. Il n'y en avait que 0,2 g. Des semi-micro-analyses ont donné : Ni 2,32 et N. 12,7 0/0; cela ne peut que se traduire par une formule de condensation assez élevée. En posant $n = 10$ on

devrait avoir 2,25 0/0 de Ni et 13,9 0/0 d'azote, chiffres se rapprochant de ceux trouvés. On peut naturellement faire d'autres suppositions, les deux fragments qui concourent à la formation du complexe pouvant être différents, l'un d'eux étant même l'o amino-benzaldéhyde.

Quoi qu'il en soit, toutes ces expériences prouvent que le nickel ne se borne pas à son rôle catalytique, mais prend aussi part à des réactions chimiques en s'introduisant dans les molécules sous forme de complexe.

Hydrogénation du nitrile salicylique : $\text{HO} \cdot (\text{C}_6\text{H}_4) \cdot \text{CN}$ (1).

Sixième Expérience. — On a pris 5 g. de nitrile, 4 g. de nickel, 50 cm³ d'alcool méthylique, 250 cm³ d'eau, 6 g. de chlorure de nickel et 25 cm³ d'ammoniaque. Il y a eu 1070 cm³ d'hydrogène absorbés, avec une vitesse initiale de 30 cm³ par minute qui s'est amortie progressivement: après 2 h. 20, l'absorption n'était plus que de 3 cm³. Le produit essoré (avec le nickel) a été repris par la pyridine bouillante et la solution pyridique additionnée de son volume d'alcool méthylique. Il s'est précipité des cristaux rouges, cuivrés, très brillants, se présentant au microscope en losanges, fréquemment tronqués aux angles aigus. La combinaison préparée avec l'aldéhyde salicylique, l'ammoniaque et un sel de nickel se présente exactement avec le même aspect. L'eau mère ammoniacale filtrée contient d'autres produits qui n'ont pas été examinés. Il suffisait pour le moment de montrer que le nitrile donne de l'aldéhyde salicylique.

N° 194. — Sur la composition du Laccol,
par G. BERTRAND, H. J. BACKER et N. H. HAACK.

(27.6.1939.)

Le laccol, le principe oxydable de la laque de *Rhus succedanea*, est un pyrocatéchol avec une chaîne latérale non saturée de longueur encore discutable.

L'analyse du produit huileux de Majima avait donné d'autres résultats que celle du laccol cristallisé.

Maintenant les auteurs ont pu identifier, par voie de synthèse, le tétrahydrolaccol au 2.3-dihydroxyheptadécylbenzène et prouver ainsi que la chaîne latérale renferme 17 atomes de carbone.

En 1894, l'un de nous (1) a trouvé dans la laque du Tonkin, provenant du *Rhus succedanea* L. fils, un polyphénol oléagineux et facilement oxydable, qu'il a dénommé *laccol*.

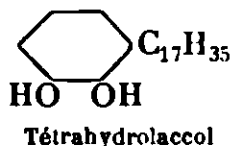
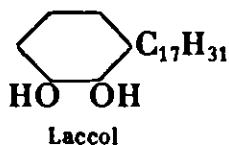
Majima (2), qui a publié, avec plusieurs collaborateurs, une série de recherches sur les latex laqueux de quelques Anacardiées, a étudié, entre autres, la laque d'Indochine, probablement

(1) G. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.* [3], 1894, 11, 717.

(2) R. MAJIMA, *Ber.*, 1922, 55, 191.

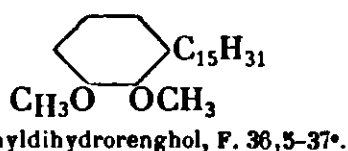
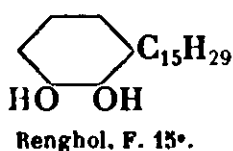
un produit du même arbre (*Rhus succedanea*). Cet auteur en a isolé le laccol, sous forme d'un liquide épais et brun, auquel il a attribué la formule $C_{23}H_{36}O_2$.

Il en a préparé plusieurs dérivés : l'éther diméthylque, le tétrahydrolaccol $C_{23}H_{40}O_2$ (F. 63-64°) et l'éther diméthylque $C_{25}H_{44}O_2$ de celui-ci (F. 43-44°). Comme l'oxydation du tétrahydrolaccol par le permanganate lui a donné de l'acide stéarique, il a admis la présence d'une chaîne latérale de *n*-heptadécyle $C_{17}H_{35}$. La chaîne non saturée du laccol serait donc $C_{17}H_{35}$. Majima attribue en conséquence au laccol et à son tétrahydrure les formules suivantes :

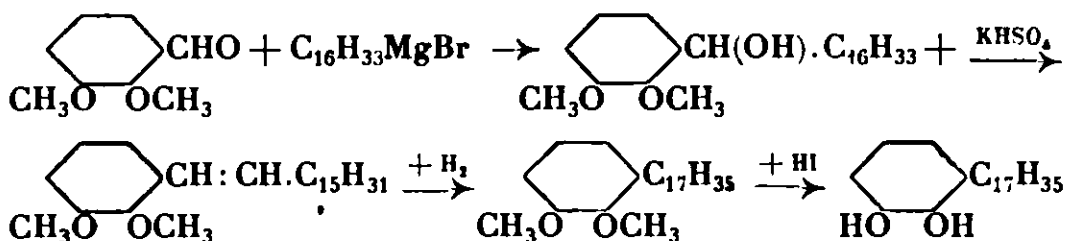


Plus tard, l'un de nous (3), en collaboration avec G. Brooks, a repris l'étude du laccol et est parvenu à l'obtenir à l'état cristallisé (F. 23°). L'analyse du laccol pur sembla mieux correspondre à la formule $C_{22}H_{34}O_2$, soit $C_6H_3(OH)_2(C_{16}H_{29})$. L'analyse de quelques dérivés cristallisés était également en accord avec l'hypothèse que la chaîne latérale renferme 16 atomes de carbone, mais il faut observer que la différence d'un groupe CH_2 ne change que très peu la composition centésimale et que la méthode synthétique reste seule capable de trancher la question.

Lors d'une recherche sur le principe toxique des fruits de *Renghas* (*Semecarpus heterophylla* Bl.), deux d'entre nous (4) ont isolé un produit vésicant $C_{21}H_{34}O_2$ fondant à 15°, qu'ils ont dénommé *renghol*. L'hydrogénation donne le dihydrorenghol $C_{21}H_{36}O_2$ (F. 58°, 5-59°) : l'hydrogénation de l'éther méthylque engendre le diméthylidihydrorenghol, dont la structure s'est décelée par la synthèse :



En extrayant les fruits de *Gluta Renghas* Linn (également une Anacardiacee), ils ont isolé un produit, dont l'hydrure, fondant vers 63°, a été identifié au 2.3-dihydroxyheptadécylbenzène. Les diacétates du composé naturel et du produit synthétique sont également identiques. La synthèse suivante ne laisse pas de doute sur la structure.



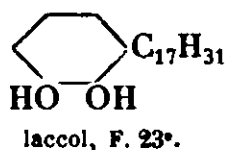
(3) G. BERTRAND et G. BROOKS, *Bull. Soc. chim.* [4], 1933, 53, 432.

(4) H. J. BACKER et N. H. HAACK, *Rec. Trav. chim.*, 1938, 57, 325.

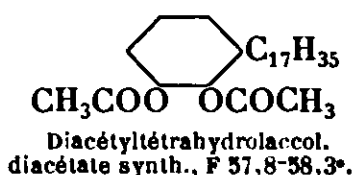
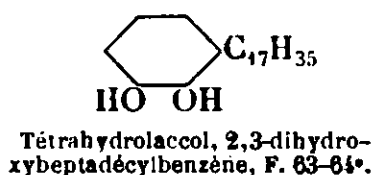
Comme le tétrahydrolaccol et le diacétate semblent présenter les mêmes propriétés que le 2.3-dihydroxy-heptadécylbenzène et son diacétate, les laboratoires de l'Institut Pasteur et de l'Université de Groningue ont échangé leurs produits.

En examinant les points de fusion, les solubilités et les formes cristallines, ils ont pu constater l'identité entre le tétrahydrolaccol et le 2.3-dihydroxyheptadécylbenzène et entre leurs diacétates.

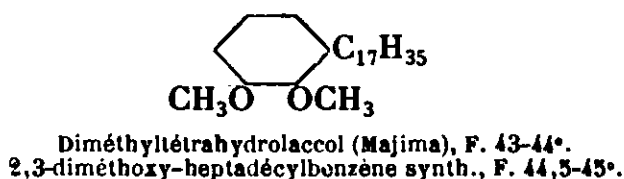
Le iaccol doit donc présenter la formule suivante, en accord avec la supposition de Majima, reposant sur l'analyse d'un produit encore impur.



Le tétrahydrolaccol et le diacétate se représentent par les formules :



Il n'y a pas de doute que le diméthyltétrahydrolaccol de Majima soit également identique à l'éther diméthylque synthétique.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. Alcool cétylique.

On purifie l'alcool cétylique du commerce par l'intermédiaire de son ester acétique.

On introduit pendant deux heures du gaz chlorhydrique anhydre dans un mélange de 1 Kg (4 mol.) d'alcool cétylique et de 600 g. d'acide acétique, qu'on chauffe au bain-marie. Le chauffage est continué pendant quatre heures encore. Puis le produit est lavé d'abord avec de l'eau, puis avec une lessive de carbonate sodique, séché et fractionné dans le vide. Après sept distillations on a obtenu 385 g. (1,37 mol.) d'acétate de cétyle pur, bouillant à 176-177° sous une pression de 6 mm. On saponifie l'ester en le chauffant pendant 5 heures avec une solution de 150 g. de potasse caustique dans 1 litre d'alcool. Le produit est versé dans l'eau, lavé

deux fois à l'eau chaude et fractionné. On a obtenu 300 g. (1,24 mol.) d'alcool cétylique pur, fondant à 45-46° et bouillant à 189-190° sous une pression de 15 mm.

2. Bromure de cétyle.

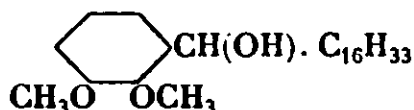
On chauffe à reflux pendant 6 heures 242 g. (1 mol.) d'alcool cétylique pur, 320 g. d'acide bromhydrique (48 0/0) et 100 g. d'acide sulfurique. Le mélange refroidi est additionné d'eau. On dissout le bromure de cétyle dans l'essence de pétrole et on l'agite deux fois avec de l'acide sulfurique concentré refroidi, pour éliminer les restes de l'alcool cétylique; puis on le lave à l'eau et au carbonate de sodium en solution étendue. Après séchage de la solution et distillation de l'essence de pétrole, le produit est rectifié deux fois dans le vide. On obtient 200 g. de bromure de cétyle (65 0/0), bouillant à 169-170° sous une pression de 4 mm.

Subst. 0,3076, 0,3118 g. : AgBr 0,1905, 0,1923 g. Trouvé Br 26,33, 26,25.
C₁₆H₃₃Br (305,34). Calculé Br 26,17

3. Aldéhyde 2.3-diméthoxybenzoïque.

On traite 152 g. (1 mol.) d'aldéhyde 2-hydroxy-3-méthoxybenzoïque (*o*-vanilline), fondant à 43°,5-44°,5, par le sulfate méthylique en présence d'une lessive de soude, selon le procédé de préparation de l'aldéhyde véricatrique (5). Rendement 139 g., soit 83 0/0, d'aldéhyde 2.3-diméthoxybenzoïque (*o*-véricatrique), bouillant à 139°,5-140° sous 16 mm. et fondant à 51-52°.

4 2.3-Diméthoxyphényl-*n*-hexadécylcarbinol.



Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un entonnoir à robinet, on place 3,65 g. (0,15 at.) de magnésium et 50 cm³ d'éther anhydre.

On y introduit un tiers d'une solution de 46 g. (0,15 mol.) de bromure de cétyle dans 50 cm³ d'éther anhydre. Chauffé doucement avec un petit cristal d'iode, le mélange réagit. Après avoir ajouté lentement le reste du bromure, on chauffe le mélange une demi-heure encore. Eu le refroidissant dans un mélange glace-sel, on l'additionne d'une solution de 16,6 g (0,1 mol.) d'aldéhyde 2.3-diméthoxybenzoïque dans 25 cm³ d'éther anhydre. Le lendemain on ajoute de l'eau et 200 cm³ d'acide sulfurique 2 *n*, en refroidissant la solution par un mélange glace-sel.

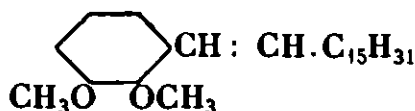
La solution étherée est lavée avec une solution de carbonate

sodique, puis avec de l'eau et séchée sur du sulfate sodique. Après distillation de l'éther, le résidu est dissous dans 100 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement un produit cristallise en feuillets blancs et luisants. C'est un produit accessoire, le dicétyle ou *n*-dotriacontane C₃₂H₆₆, fondant, sans purification spéciale, à 68-70°.

La solution alcoolique, filtrée et concentrée jusqu'à 50 cm³, donne à la longue un dépôt cristallin, qu'on fait recristalliser plusieurs fois dans l'alcool. Le *2.3-diméthoxyphényl-n-hexadécyl-carbinol* est une poudre blanche microcristalline, fondant à 55-56° (6) et prenant facilement une charge électrique. Rendement 19,5 g. soit 50 0/0.

Subst. 3,192, 3,853 mg. : CO₂ 8,97, 10,82 mg.; H₂O 3,27, 3,90 mg.
 Trouvé C 76,69, 76,63 H 11,46, 11,32
 C₂₈H₄₄O₂ (392,61). Calculé C 76,48 H 11,30

5. *2.3-Diméthoxy-n-heptadécène (1) yl-benzène*

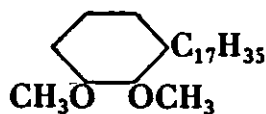


17,7 g. (0,015 mol.) du carbinol précédent (F. 55-56°), chauffés à 210° avec un peu de bisulfate potassique (0,5 g.), perdent de l'eau. Le produit, qui distille à 235-238° sous 2 mm., cristallise par refroidissement.

Le *2.3-diméthoxy-n-heptadécényl-benzène*, recristallisé dans l'alcool renfermant un peu d'essence de pétrole, se dépose en petits cristaux blancs et luisants, fondant à 47-47°,5. Rendement 10,6 g. soit 62 0/0. La solution dans l'acide acétique fixe du brome.

Subst. 4,123, 3,033 mg. : CO₂ 12,08, 8,91 mg.; H₂O 4,15, 3,07 mg.
 Trouvé C 79,96, 80,17 H 11,26, 11,32
 C₂₃H₃₈O₂ (374,59). Calculé C 80,15 H 11,30.

6. *2.3-Diméthoxy-n-heptadécylbenzène (diméthyltétrahydrolaccol).*



Une solution de 9,4 g. (0,025 mol.) du produit précédent (47-47°,5) dans 100 cm³ d'acide acétique, agitée avec de l'hydrogène en présence de 0,5 g. de noir de platine, a consommé en 20 minutes 500 cm³ d'hydrogène (on calcule 450 cm³) sous une pression de 100 cm de mercure. La substance primaire et le produit hydrogéné étant peu solubles à froid dans l'acide acétique, on chauffe la solution doucement pendant l'hydrogénation. La solution, filtrée chaude, puis refroidie, donne un dépôt cristallin.

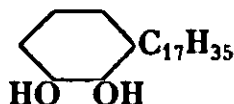
(6) Les points de fusion ont été déterminés à l'aide de thermomètres raccourcis et étalonnés.

Le *2.3-diméthoxy-n-heptadécylbenzène* cristallise dans l'alcool en feuillets blancs et luisants, fondant à 44°,5-45°. Rendement 8 g. soit 84 0/0.

Subst. 3,308, 3,022 mg. : CO₂ 9,63, 8,81 mg.; H₂O 3,46, 3,18 mg.
 Trouvé C 79,44, 79,56 H 11,71, 11,78
 C₂₈H₄₄O₂ (376,61) Calculé C 79,72 H 11,78

Le point de fusion correspond à peu près à celui mentionné par Majima pour l'éther diméthylque du tétrahydrolaccol (43-44°).

7. *2.3-Dihydroxy-n-heptadécylbenzène* (tétrahydrolaccol).



L'éther diméthylque précédent est déméthylé au moyen d'acide iodhydrique.

On chauffe en tube scellé à 180°, pendant 10 heures, 3,77 g. (0,01 mol.) de *2.3-diméthoxyheptadécylbenzène* (44°,5-45°), 10 cm³ d'acide iodhydrique (dens. 1,7), 5 cm³ d'acide acétique, un peu de phosphore rouge et un petit cristal de phénol. Après refroidissement et décantation de l'eau-mère, le produit solide est dissous dans du benzène; la solution benzénique est agitée avec de l'eau, puis avec une solution étendue de thiosulfate pour éliminer l'iode et enfin de nouveau avec de l'eau. Après séchage et évaporation du benzène, le résidu est recristallisé dans l'essence de pétrole, par évaporation partielle du solvant à la température ambiante. Enfin le produit est recristallisé dans le xylène.

Le *2.3-dihydroxyheptadécylbenzène* se présente en petites aiguilles blanches, fondant à 63-64°. Rendement 1,7 g. soit 50 0/0.

Subst. 3,410, 3,598 mg. CO₂ 9,89, 10,46 mg. H₂O 3,54, 3,79 mg.
 Trouvé C 79,15, 79,33 H 11,62, 11,79
 C₂₈H₄₆O₂ (348,55). Calculé C 79,25 H 11,57

Le composé est identique au tétrahydrolaccol (G. Bertrand et Brooks), qui fond également à 63-64°, ainsi que le mélange des deux produits.

8. *2.3-Diacétoxy-n-heptadécylbenzène* (diacétyltétrahydrolaccol).



On chauffe à reflux, pendant plusieurs heures, 1 g. du diol précédent (tétrahydrolaccol 63-64°) avec 10 g. d'anhydride acétique fraîchement distillé. Après distillation de l'excès d'anhydride acétique, le résidu est recristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool méthylique.

Le diacétate cristallise en jolis feuillets blancs, fondant à 57°,8-58°,3.

Subst. 3,607, 3,742 mg. : CO_2 9,92, 10,29 mg. H_2O 3,37, 3,49 mg.
 Trouvé C 75,05, 75,04 H 10,46, 10,44
 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_8$ (432,63). Calculé C 74,95 H 10,25.

Le diacétyltétrahydrolaccol (G. Bertrand et Brooks) et le mélange des deux produits fondent à la même température, 57°,8-58°,3.

Le mélange fondu, puis refroidi, fond à 58-59°,5; ce point de fusion ne change plus, lorsqu'on répète l'opération. Les deux produits, examinés séparément, présentent le même phénomène, dont nous n'avons pas encore établi la cause (seconde modification ?).

(Paris, Institut Pasteur.
 Groningue, Lab. de Chimie organ. de l'Université.)

N° 195. — Sur une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène, applicable aux milieux biologiques; par M. Didier BERTRAND.

(7.7.1939.)

Ter Meulen (1) a fait en 1931 un travail d'ensemble sur la présence du molybdène dans la nature vivante et non vivante. Mais sa méthode d'analyse est longue et demande beaucoup de travail, à cause de la très grande prise d'essai qu'elle nécessite : un kg. en général et de 3 à 5 kg. pour les substances très pauvres. Elle nécessite en outre des quantités élevées de réactifs et cela n'est pas sans augmenter les risques d'erreurs. Il a trouvé de 0,01 à 0,1 mg. de molybdène dans les cas les moins favorables, ses prises d'essais devant alors correspondre à environ 500 g. de matière sèche.

Il faut donc, si l'on ne veut pas dépasser une prise d'essai de 100 g. de matière sèche, avoir une méthode permettant de trouver et de doser quelques gamma seulement de molybdène (1 gamma = 0,001 milligramme).

J'ai cherché et réussi à trouver une méthode permettant d'atteindre cet objectif.

L'établissement de cette méthode a comporté progressivement 4 parties :

1° Recherche du procédé de dosage proprement dit, le molybdène étant isolé ou tout au moins les corps gênants étant éliminés. Ce procédé doit être spécifique ou précédé de :

2° Isolement analytique du molybdène.

3° Elimination des causes d'erreurs : gains et pertes.

4° Destruction de la matière organique et mise en solution de tout le molybdène du matériel d'étude d'origine vivante.

I. Dosage du molybdène isolé.

a) *Par gravimétrie.* — Si l'on consulte la littérature analytique du molybdène, on constate que les procédés gravimétriques publiés

sont à rejeter, leurs limites de sensibilité étant insuffisantes pour le but proposé. Certains auteurs donnent des chiffres qui pourraient induire en erreur, ainsi la précipitation du molybdène, en milieu fortement alcalin, par le sulfate thalleux peut paraître excellente, puisque la limite inférieure du molybdène décelable est de 0,003 gamma (2). Mais ceci n'est valable que pour une microgoutte de l'ordre du millièème de cm^3 . Comme il est ici difficile d'utiliser moins d'un cm^3 de liquide, la limite inférieure pratique est de 30 γ de molybdène, ce qui est insuffisant pour satisfaire au but proposé. La précipitation du molybdène sous forme de MoO_4Pb ou de MoO_4Hg_2 est encore moins sensible.

b) *Par colorimétrie.* — Pas plus que les réactions gravimétriques, les méthodes colorimétriques de recherche du molybdène ne sont spécifiques. Celles basées sur la coloration bleue d'un oxyde de Mo ou sur la coloration rouge obtenue par le thiocyanate en présence d'un réducteur ne sont en général pas assez sensibles et sont peu stables; elles furent pourtant utilisées. James (3) donne comme limite inférieure pour la méthode au thiocyanate avec extraction par l'acétate de butyle : 14 γ de Mo, le cuivre devant être séparé.

La méthode de Tamchyna (4) au cétylxanthate, très sensible puisque sa limite est de 0,5 gamma de Mo et d'une concentration limite d'utilisation de $0,5 \cdot 10^{-6}$, n'est pas quantitative. A. C. Rice et L. A. Yerkes (5) dans une étude sur la recherche du molybdène donnent les limites suivantes :

Avec le FeCy_2K_3	0,1	grammo de Mo au litre
Avec le $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$	0,01	—
Avec la xanthate de K	0,004	—
Avec la phénylhydrazine	0,006	—
Avec l'éthylxanthate de K et extraction par l'éther	0,0004	—
Avec le thiocyanate d' NH_4 , SnCl_2 et extraction par l'éther...	0,000002	—

Malheureusement le cuivre gêne et, en outre, les limites absolues, dans le cas d'application à des substances végétales, sont au plus de l'ordre de 10 gamma, ce qui est insuffisant.

La méthode d'Hubert ter Meulen (6) modifiée par H. ter Meulen (1), basée sur la formation de « S_3Mo colloïdal », est beaucoup plus sensible. H. ter Meulen ajoute à sa solution de Mo un excès de SNa_2 et, afin d'éviter la formation d'ions oxysulfomolybdates, tels que MoO_2S_2 , il sature à chaud avec SH_2 , puis ajoute un peu de solution concentrée de ClNH_4 dont il est nécessaire de prendre toujours une dose égale. Enfin il compare après dilution de 25 à 250 cm^3 avec ce que donne une solution étalon fraîchement préparée, la coloration ne se conservant pas.

Wendehorst (7) a modifié légèrement la technique d'Hubert ter Meulen. Il utilise du glycérol au lieu de ClNH_4 et diminue la variation de coloration avec le temps en ajoutant de l'acide sulfurique jusqu'à stabilité de couleur. Le dosage est fait colorimétriquement. Il donne comme limite 0,01 g. de Mo par litre, limite inférieure à celle de ter Meulen qui est de 0,0004 g. de Mo par litre, avec minimum de 10 γ de Mo (25 cm^3 de liquide).

En employant, au lieu de comparateur à l'œil, un comparateur à

cellule photoélectrique, j'ai constaté qu'avec la technique de ter Meuien la coloration varie très peu pendant 15 à 20 minutes environ, ce qui laisse largement le temps de faire la mesure. En opérant en lumière bleue, la sensibilité est plus grande que celle donnée par l'œil et la limite inférieure se trouve aux environs de 1-2 γ de Mo dans 10 cm³, soit 0,0002 g. de Mo par litre. On peut très bien n'utiliser que 5 cm³ de liquide. Pour la solution standard on peut purifier du molybdate de sodium par la méthode de Agoda et Fales (8).

J'ai opéré comme suit : la solution contenant le Mo est amenée à environ 3 cm³. On y ajoute 1 cm³ de SNa₂ à 10 0/0. On chauffe à 70° environ et on fait passer un courant de SH₂ pendant quelques instants (au delà de 3 minutes il n'y a plus de variation de coloration même pour 0,5 mg. de Mo. On filtre sur papier Berzélius parce que certains autres papiers donnent lieu à des modifications de coloration. En opérant avec un filtre Berzélius et un témoin sans Mo, il n'y a pas de coloration, tandis qu'une solution ne contenant que du Mo donne le même chiffre (qu'elle soit filtrée ou non). On lave le filtre avec de l'eau vérifiée exempte de Mo, d'étain et de cuivre. Le volume de liquide doit être inférieur à 9 cm³. On ajoute alors 1 cm³ d'une solution N/5 de ClNH₄ et l'on fait bouillir 10 à 20 secondes. Il n'y a aucune variation de coloration en faisant bouillir quelques minutes au lieu de 10 à 20 secondes. On refroidit à la température du laboratoire (une variation de plusieurs dizaines de degrés n'a aucune influence).

Le colorimètre à cellule photoélectrique utilisé a été celui de Meunier (9). La cuve est à faces soudées rondes et d'une épaisseur de 1,4 cm. (volume total environ 8 cm³). Le filtre bleu possède une longueur d'onde de transmission moyenne de 4200 Å. 50 divisions de l'appareil équivalent à 65 γ de Mo. On apprécie très facilement la 1/2 division, et la loi de Berr est respectée, la courbe d'absorption étant une droite. Cette méthode est donc très sensible, malheureusement elle n'est pas spécifique. Elle ne peut être considérée comme telle qu'après isolement analytique du Mo.

II. Isolement analytique du Mo.

Les substances gênantes sont celles qui, dans les conditions indiquées, donnent soit des colorations, soit des précipités colloïdaux non séparables de celui de MoS₃, en particulier l'étain, l'antimoine et le cuivre. H. ter Meulen (i) dit : « Si la substance contient Sb, Sn ou As, leurs sulfures se trouvent mêlés à celui de Mo, ce n'est que Sb qui gêne le dosage colorimétrique quand il est présent en grande quantité », mais n'indique pas la séparation de Sn, ni l'importance de l'erreur occasionnée.

Avec la méthode indiquée plus haut j'ai trouvé que

100 γ de Sn	donnent une coloration équivalente à	12,3 γ de Mo	
100 γ de Sb	—	1,6 γ	—
100 γ de Cu	—	0 γ	—
			(mais peut gêner s'il y en a beaucoup plus).
100 γ de Pb	—	0 γ	—
100 γ de As	—	1,7 γ	—

Ces chiffres montrent bien la nécessité de l'isolement préalable du Mo.

H. ter Meulen, après avoir mis les cendres en solution chlorhydrique légèrement acide, les traite par H_2S et laisse reposer pendant 1 jour au moins dans un flacon bien bouché. Il « filtre, lave le précipité avec un peu d'eau et introduit le filtre, sur lequel se trouve, entre autres, le sulfure de Mo, dans un peu de solution concentrée de Na_2S . Cette solution dissout le sulfure de Mo du filtre et en même temps celui qui se serait déposé sur les parois du flacon. On fait chauffer pendant 1 heure au B.-M. et on filtre ; ainsi sont séparés le Cu et le Mo. La liqueur pouvant contenir le sulfomolybdate de Na est légèrement acidulée avec ClH . Si le Mo est présent, on voit apparaître un précipité d'une couleur violet brunâtre très caractéristique de sulfure de Mo. Après un repos de 1 jour dans un flacon bien bouché, le précipité, mélangé de soufre, s'est déposé. On peut au besoin éliminer le sulfure de Sb avec ClH dilué bouillant. Je n'ai d'ailleurs, ajoute-t-il, rencontré ni le Sn, ni le Sb au cours de mes recherches.

« Le précipité contenant MoS_3 et le S est filtré sur tampon d'amiante, on lave à l'eau et on fait sécher dans un creuset de porcelaine, puis on chauffe pour brûler le soufre et griller le sulfure, en ayant soin de ne pas chauffer au rouge afin d'éviter une perte de MoO_3 . Après refroidissement on verse dans le creuset un peu d'eau régale et on évapore à sec. »

Il termine ensuite par l'examen colorimétrique, en opérant comme il a été rapporté.

Cette méthode ne permet pas l'élimination de Sn ; or Sn existe chez les animaux (10), *a fortiori* chez les végétaux. Il faut donc opérer différemment.

Comme le Mo possède certaines propriétés voisines de celles du Cu, on pouvait penser utiliser la méthode dite « au zincate de Ca » (11).

Malheureusement le Mo ne se combine pas à la chaux dans ces conditions. Sn^{IV} précipite par $HONH_4$ et se redissout plus difficilement dans un excès de réactif que dans un excès de HOK ou de $HONa$. Le Mo, dans les mêmes conditions, ne précipite pas, le molybdate de NH_4 étant assez soluble dans l'eau. Tel quel, le procédé est inapplicable, tout le Sn n'étant pas éliminé. J'ai trouvé que l'on peut utiliser les propriétés adsorbantes de l'hydrate ferrique, récemment précipité, qui adsorbe énergiquement le Sn et peu le Mo.

Expérience n° 1 : 1 mg. de Fe + 0,55 mg. de Sn dans 40 cm^3 d'eau. On oxyde le Fe par 0,5 cm^3 de H_2O_2 à 12 volumes et l'on précipite par $HONH_4$ concentrée en évitant un excès. On centrifuge. Le précipité est traité par quelques gouttes d'acide sulfurique pour redissoudre le Fe, on dilue et on reprécipite par l'ammoniaque. Après une nouvelle opération semblable les liquides centrifugés sont réunis et le Mo recherché par la méthode de ter Meulen, modifiée comme il le sera dit plus loin. La coloration trouvée équivaut à 0 γ de Mo.

Expérience n° 2 : 50 mg. de Fe + 30 γ de Mo comme précédem-

ment, mais seulement avec trois précipitations au lieu de quatre. Mo trouvé : 29,5 γ .

Reste à voir la séparation de Sb, As et Cu. Celle de Sb peut s'effectuer en même temps que celle de Sn, mais nous verrons que Sb est déjà intégralement éliminé lors d'une autre opération. Il en est de même de l'arsenic.

Pour la séparation du molybdène, à partir de la solution saline dont on a éliminé Sb, As, Sn, on peut employer la méthode de ter Meulen que nous avons légèrement modifiée.

La formation des sulfures dans le liquide contenant le Mo est faite en opérant comme suit : le liquide, réduit au plus petit volume possible, est mis dans une fiole conique et acidifié par ClH de façon que celui-ci soit environ 1/10 N. On fait passer à 70° environ et pendant 1/4 d'heure un courant de SH₂, puis l'on bouche et on laisse déposer 24 heures au moins en vérifiant que SH₂ est toujours en excès.

En opérant avec de l'eau + du molybdate de NH₄ :

	Trouvé à 2 0/0 près :
contenant 1 mg. de Mo dans 20 cm ³	1 mg.
contenant 30 γ de Mo dans 20 cm ³	30 γ

Quand on opère sur des végétaux, ceux-ci renfermant du cuivre (12), le précipité obtenu par SH₂ doit contenir à la fois le Mo et le Cu. On procède alors de la manière suivante :

On filtre sur un filtre Berzélius de 2 cm. de diamètre, en lavant soigneusement le précipité avec de l'eau saturée de SH₂. On arrive très bien à ce qu'il ne reste plus de précipité dans la fiole conique. En opérant dans les conditions indiquées le précipité est facile à filtrer et ne colle pas au parois du récipient). On met le petit filtre et son contenu dans un tube à essai. On y verse 3 cm³ d'une solution de SNa₂ à 10 0/0, on fait bouillir quelques minutes et on filtre. On lave une 1^{re} fois avec SNa₂ à 10 0/0, puis 2 fois avec de l'eau distillée ne contenant ni Cu, ni Sn, ni Pb (ce qui peut arriver avec certains appareils à distiller). Le Cu reste sur le filtre (quand il y en a beaucoup, il en passe un peu dans le filtrat ; ce Cu est éliminé par la filtration qui précède le dosage colorimétrique). Le Mo passe en entier dans le filtrat.

Il semble d'après cela que l'on puisse doser colorimétriquement le Mo dans le filtrat, mais il est nécessaire de le séparer de l'excès de sel qui fait varier la coloration. On reprécipite donc le Mo à chaud avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement gazeux. Le sulfure de Mo précipite mélangé à un excès de soufre qu'il colore en marron. La coloration est généralement encore visible pour 20 gamma. Un excès de ClH ne gêne pas.

15 cm ³ de liquide total	Mo trouvé
50 gamma de Mo précipité par ClH juste nécessaire....	50 gamma
— — — + 0,5 cm ³ de ClH 10/N...	50 gamma

Il est par contre nécessaire d'attendre 10 à 12 heures pour que le précipité de sulfure de Mo ne passe pas à travers les pores du filtre.

Dans 15 cm ³ de liquide et avec 50 gamma de Mo	Mo trouvé
Après 1/2 heure	42 gamma
— 2 heures 1/2	47 —
— 10 heures	49 —
— 12 heures	49,5 —

Une fois le sulfure Mo isolé comme il a été indiqué (mélangé alors avec du soufre), je n'opère pas exactement comme le fait H. ter Meulen. Le précipité est recueilli sur un petit filtre Berzélius de 5 cm. de diamètre. On lave avec de l'eau, on sèche entre deux feuilles de papier liltre et au besoin à l'étuve à 100°, puis on grille avec précaution dans une capsule de silice transparente. D'après Brinton et Stoppel (13) il ne faut pas chauffer au delà de 600° sous peine d'avoir des pertes de MoO₃. En grillant il arrive généralement qu'il reste une petite quantité de charbon qui ne brûle pas ; cette petite quantité de charbon ne gêne pas et, si l'on grille avec précaution, il n'y a pas de perte de Mo. On reprend le résidu par un peu d'eau régale et l'on évapore à sec au bain-marie. On termine ensuite le dosage comme il a été dit.

Expérience de contrôle :	Mo trouvé
10 cm ³ + 5 mg de Cu	0 gamma
10 cm ³ + 5 mg de Cu + 50 gamma de Mo	50 gamma à 2 0/0 près
10 cm ³ + 50 gamma de Mo	50 —
10 cm ³ + 50 gamma de Cu + 50 gamma de Mo	50 —

On pourrait penser que la méthode est directement applicable aux cendres. Il n'en n'est rien. En effet, le Mo ne précipite bien par SH₂ que si le liquide dans lequel il se trouve n'est pas trop riche en sels. On peut diluer pour avoir moins de 5 0/0 de concentration saline, mais alors ou bien le sulfure de Mo reste colloïdal et étant peu adsorbé par le sulfure de Cu ne peut être recueilli, ou bien il ne précipite pas du tout, ceci pour des quantités absolues inférieures à 30 gamma de métal environ et pour un volume de liquide de plus de 50 cm³. Pour des concentrations en molybdène légèrement supérieures, on peut déjà recueillir une partie du molybdène. Par exemple :

Dans 20 cm ³	Mo trouvé
5 g. de PO ₄ H ₂ NH ₄ + 5 mg de Cu	12 gamma
— + 40 gamma de Mo	33 —

Les 12 gamma de Mo de l'essai n° 1 provenaient du phosphate ; il y a donc eu une perte de 19 gamma de Mo par suite d'une concentration saline supérieure à 5 0/0.

Il devient alors nécessaire d'opérer d'une façon analogue à ce que l'on fait pour le Zn, Cu, Ni, Co (Gabriel Bertrand, 11), c'est-à-dire de faire précéder la précipitation par SH₂ d'une opération ou d'une série d'opérations qui, sans perte de Mo, élimine la majorité des sels présents. Comme, lors de l'addition de HONH₄ au milieu contenant le Mo, celui-ci, comme nous l'avons vu, ne précipite pas, on peut songer à employer ce procédé. Malheureusement le Mo est fortement adsorbé par les phosphates précipités dans ces conditions, ce qui rend la méthode peu utilisable pour des dosages de Mo à partir de cendres d'origine vivante.

Parmi les réactifs précipitant le Mo, Auger (14) signale le cupferron (sel d'ammonium de la nitrosophénylhydroxylamine), proposé d'abord par Baudisch (15) pour la précipitation du Fe et du Cu en solution acide. En 1925, Auger, M^{lle} La Fontaine et Caspar (16) disent qu'en précipitant une solution chlorhydrique de Mo par le cupferron, on obtient un mélange de deux composés : $[C_6H_5N(NO)O]MoO_3$ soluble dans l'alcool, insoluble dans le benzène et $[C_6H_5N(NO)O]_2MoO_3$ très soluble dans le benzène et dans le chloroforme.

Comme cette réaction est très sensible pour le Fe et le Cu et permet le dosage de Fe en présence d'un grand excès de sels, on pouvait se demander s'il n'en serait pas de même pour le Mo. Du dessous de 20 mg. de Mo au litre (en solution acidifiée par ClH) on ne voit plus de précipité, cela quel que soit le p_H ; mais, comme pour le Fe et le Cu, le complexe de Mo-cupferron est très soluble dans le chloroforme (peut-être même se forme-t-il un complexe avec le chloroforme). On peut très bien, ainsi que je l'ai constaté retrouver par extraction chloroformique, 5 gamma de Mo dans un litre de liquide à p_H aux environs de 1,8 à 1. La présence de sels jusqu'à 5 0/0 ne gêne pas, mais au delà de 5 0/0 l'influence des sels commence à se faire sentir. Si le p_H est inférieur à 1, le cupferron est décomposé par l'excès d'acide et l'extraction est rendue très difficile. On peut extraire très facilement le Mo à p_H supérieur à 1,8 ; l'intérêt de ce p_H résulte du travail de Pinkus et Martin (17) qui ont étudié la précipitation de nombreux métaux en fonction de l'acidité.

Meunier (18) a montré plus tard qu'à p_H inférieur à 1,8 ne précipitent que : Fe, Cu, Ti, Mo, Sn, Va. J'ai indiqué plus haut que pour des concentrations inférieures à $2 \cdot 10^{-5}$ le Mo ne précipite pas, mais qu'on peut pourtant l'extraire jusqu'à la concentration de $5 \cdot 10^{-9}$ en utilisant le chloroforme. Il semble donc possible que des métaux ne donnant pas de précipité visible puissent néanmoins être extraits par le chloroforme. L'expérience faite avec des mélanges salins infirme cette hypothèse.

On opère alors comme suit : la solution acide des cendres est diluée de façon à ce que sa concentration saline soit inférieure à 5 0/0. On ajuste le p_H à 1,6 environ (virage de la thymolsulfone-phthaléine : du jaune au violet entre 2,8 à 1,4 avec changement de couleur pour 1,8-1,6). On ajoute alors, par portions successives, une solution récente et filtrée de cupferron à 10 0/0, jusqu'à ce que le chloroforme d'extraction ne soit plus coloré (la coloration est due surtout au fer), on termine en ajoutant encore 0,5 cm³ environ de la solution de cupferron et en extrayant de nouveau au chloroforme. Il n'est pas nécessaire d'utiliser de grandes quantités de chloroforme : pour 100 à 150 cm³ de liquide, 10 cm³ de chloroforme suffisent ; on transvase celui-ci dans un petit matras en Pyrex pour micro-Kjeldahl et l'on distille au bain-marie : le chloroforme recueilli sert à nouveau et cela autant de fois qu'il est nécessaire pour l'extraction des complexes métalliques du cupferron correspondant au même dosage.

Les résidus accumulés dans le matras sont détruits par SO_4H_2 bouillant, la destruction étant terminée par NO_3H (1 cm³ de SO_4H_2

et 0,5 cm³ de NO₃H en moyenne). Le produit de la destruction est additionné de 5 à 6 cm³ d'eau et de 0,3 cm³ environ de ClH concentré; on fait bouillir pour redissoudre le Fe (s'il n'y avait pas de Fe on trop peu, il faudrait en ajouter ici pour l'élimination de Sn). On transvase le liquide dans un tube à centrifuger en Pyrex et l'on complète à 50 cm³ avec les eaux de lavage. On ajoute alors 0,5 cm³ d'H₂O₂ à 12 volumes et assez d'ammoniaque pour avoir une réaction franchement alcaline au papier de tournesol. Un excès d'ammoniaque, facilitant la redissolution de Sn dans le liquide, doit être évité. On centrifuge; le liquide est versé dans un récipient en Pyrex. Comme il a été dit, lors de la séparation de Sn, le précipité est redissous dans quelques dixièmes de centimètres cubes de SO₄H₂, le volume du liquide est ramené à 50 cm³ environ avec de l'H₂O et reprécipité par l'ammoniaque. On recommence encore une fois l'opération et les liquides réunis sont évaporés à sec. Le résidu est repris par un peu de H₂O, acidifié par ClH de façon à ce que l'acidité finale corresponde environ à ClH N/10 (p_H aux environs de 1), et l'on termine le dosage comme il a été indiqué avant. C'est-à-dire que l'on précipite le Mo par SH₂, que l'on sépare le Cu par le sulfure de sodium et que l'on dose enfin le Mo après sa reprécipitation de la solution de sulfure de sodium.

Dans le but de vérifier qu'il n'y avait ni perte ni gain, la méthode de recherche telle qu'elle vient d'être décrite a été appliquée à divers mélanges de sels :

A. —	2	g. PO ₄ HNa ₃	B. —	4	g. PO ₄ HNa ₃	C. —	10	g. PO ₄ HNa ₃
	6	mg. Fe		11	mg. Fe		5	g. CaCl ₂
	5	mg. Cu		10	mg. Cu		60	mg. Fe
	0,6	mg. Ti		1	mg. Ti		20	mg. Cu
	0,5	mg. Tu		1,25	mg. Cr		2,5	mg. Sb
				5	mg. Ni		3	mg. Sn
				1	mg. Tu		10	mg. Ni
				0,3	mg. Sn		2	mg. Tu
				2	g. CaCl ₂		2,3	mg. Cr
				2	g. NH ₄ Cl		3	mg. Ti

Les sels utilisés étant des sels dits purs du commerce.

Sans addition de Mo, il a été trouvé dans

A.....	31	gamma de Mo
B.....	72	—
C.....	32	—

Le phosphate de (C) provenait d'un autre flacon.

Il a été vérifié par la méthode spectrale qu'il s'agissait bien de Mo (voir plus loin).

Après addition à (A), (B), (C), de 50 gamma de Mo, j'y ai trouvé 82, 121,5 et 82 gamma de Mo. Soit 50 γ de Mo retrouvé à 20/0 près. Un autre mélange de sels purifiés par plusieurs recristallisations (sauf ceux marqués de *) fut alors analysé (*) :

(*) Je tiens à remercier M^{re} Voronca qui a eu l'obligeance de me donner ces sels.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2 g.	$\text{B}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}, 10\text{H}_2\text{O}$..	0,016 g.
PO_4KH_2	0,5 g.	FNa	0,002 g.
NO_3Na	0,2 g.	IK	0,002 g.
$\text{SO}_4\text{Mg}, 7\text{H}_2\text{O}$	0,5 g.	BrK	0,0006 g.
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, 15\text{H}_2\text{O}$..	0,04 g.	$^*\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$..	0,0006 g.
$\text{MnCl}_2, 4\text{H}_2\text{O}$	0,01 g.	$^*\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$..	0,0004 g.
SO_4Zn	0,016 g.	$^*\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$..	0,0002 g.
$^*\text{SiO}_2\text{K}_2$	0,04 g.		

Soit un total de 3.328 g. de sels (sels servant de mélange nutritif pour la culture en flacons de diverses plantes).

Mo trouvé : 8 gamma, après addition de 40 gamma de Mo : 49 gamma.

On peut donc considérer la méthode comme répondant au but proposé.

Voyons maintenant les diverses causes d'erreurs, étude qui en réalité a été menée parallèlement à celle de la méthode de dosage du Mo.

3. Recherche des causes d'erreurs : gains et pertes.

a) *Gains.* — Les causes de gains peuvent être dues aux récipients et aux réactifs ainsi qu'éventuellement à des poussières de laboratoire (poussières toujours à craindre).

Il était nécessaire pour mener à bien cette recherche d'avoir une méthode d'identification du Mo absolument caractéristique et très sensible, méthode contrôlant la recherche chimique. L'analyse spectrale était tout indiquée. Parmi les procédés employés par divers auteurs, deux sont particulièrement commodes d'emploi : l'arc entre charbons et l'étincelle avec la méthode des sels fondus.

Méthode de l'arc. — Bardet (19) qualifie le molybdène : « l'un des éléments les plus riches en raies, puisqu'on n'en compte pas moins de 1074 dans la seule région 2.500-3.500 Å. La plupart sont très faibles, mais quelques-unes très sensibles. C'est avant tout la raie 3.132,7. Elle coïncide toutefois avec une raie du fer, sans grande sensibilité à vrai dire, mais si exactement qu'en présence de ce métal elle devient impossible à observer. On devra alors rechercher 3170,5 et 3191,1 un peu moins sensibles, mais d'une attribution certaine. On peut ensuite trouver 3158,3 et 3209,0. Cette dernière peut être masquée par une raie du Ca large et légèrement diffuse. »

Le « Handbook of Chemistry and Physics » édité par le « Bureau of Standards » américain donne des longueurs d'onde légèrement différentes : 3170,35 et 3193,98 puis 3158,16 et 3208,85. Les raies voisines des éléments communs sont : 3169,8 et 3158,87 du Ca, 3194,1 et 3208,2 du Cu. On peut ajouter, pour le Mo, aux indications de Bardet, les raies suivantes qui, si elles sont très faibles sont des raies ultimes : 2816,15-2818,21-2871,5 avec comme raies gênantes 2815,8 et 2848,0 qui sont des raies faibles du Mg.

On voit par cette revue, qu'il est nécessaire de disposer d'un spectre très étalé et de faire très attention avant d'affirmer la présence du molybdène. Il est commode de faire un spectre de comparaison avec du molybdate d'ammonium ou de sodium. On peut purifier ce dernier suivant la méthode d'Agoda et Fales (8). La

substance à analyser est réduite en poudre, on la met dans le cratère positif du charbon. L'arc est de 8 amp. sous 110 volts; le spectrographe étant celui de Féry grand modèle, avec plaques orthochromatiques Guillemot. La pose variable suivant la substance est conduite jusqu'à volatilisation de celle-ci. Les charbons (Savoie-Acheson) sont nettoyés au préalable pendant 2 minutes par un arc de 15 ampères. On fait : un spectre de charbon seul, puis un spectre de référence d'arc au Fe, un spectre de la substance, un spectre de Mo, et encore un spectre de référence d'arc au Fe. Le trou du charbon positif est de 2 mm. de diamètre et de 1/2 cm. de profondeur. La quantité de substance introduite dans le charbon positif est au maximum de l'ordre de 10 mg.

Konishi et Tsuge (20) recherchant la limite du molybdène décelable par une technique voisine donnent :

0,005 0/0 avec les raies 3132,6 et 3170,35 et 0,01 0/0 avec la raie 3193,98

J'ai trouvé personnellement une limite inférieure absolue, pratique de 1 γ .

Méthode des sels fondus. — La méthode de l'arc n'est pas applicable à tous les cas, aussi semble-t-il nécessaire de la compléter par la méthode des sels fondus de Grammont (21). J'ai utilisé comme dissolvant le carbonate acide de sodium au lieu du mélange équimoléculaire de carbouate neutre de sodium et de carbonate neutre de potassium (ou bien carbonate de lithium) parce que le sel utilisé est plus facile à trouver que les autres dans le commerce exempt de molybdène. Cette seconde méthode permet de retrouver très facilement quelques γ de Mo.

La méthode de Demarçay qui consiste à faire éclater une étincelle entre un fil de platine et une mèche de fils de platine plongeant dans une solution chlorhydrique des sels à analyser, s'est révélée moins pratique que les deux précédentes et n'a pas été utilisée.

Résultats. — La présence du Mo a été reconnue dans la couverte des capsules de porcelaine et dans quelques verres, mais pas dans le pyrex. Des essais chimiques m'ont montré que la couverte des capsules de porcelaine est très rapidement attaquée et donne très vite suffisamment de Mo pour gêner les dosages. Par exemple, avec une capsule ayant servi 5 fois, l'évaporation à sec de 10 cm³ d'acide chlorhydrique concentré a fourni 10 γ de Mo. Une capsule de verre ordinaire a donné un résultat analogue. On ne doit donc employer ni de la porcelaine, ni du verre ordinaire, mais du platine ou de la silice, laquelle doit être contrôlée, enfin du pyrex.

Réactifs. — Pour l'étude chimique des réactifs liquides, ceux-ci ont été évaporés à sec dans une capsule de silice et le résidu a été traité exactement comme il a été indiqué pour le dosage du Mo.

a) *Eau.* — L'eau du laboratoire, distillée dans un appareil de cuivre, contenait du cuivre, de l'étain et du plomb, ces deux derniers provenant des soudures de l'appareil. L'eau a été redistillée dans le vide en utilisant un appareil de Pyrex. Le Mo n'était pas décelable dans un litre.

b) *Ammoniaque*. — L'ammoniaque pure du commerce contient du Mo en quantités variables et doit être purifiée. La purification a été faite en distillant l'ammoniaque après addition d'un peu de soude. Le gaz passe d'abord dans un flacon laveur qui retient les impuretés (lesquelles proviennent surtout des bulles de liquide entraînées). Un essai de contrôle m'a donné :

Dans 20 cm ³ de la solution ainsi purifiée.....	0 γ de Mo
— 20 cm ³ du premier flacon laveur.....	3 γ —
— 20 cm ³ du liquide restant dans le ballon de distillation....	34 γ —

c) *Acide chlorhydrique*. — Certains flacons d'acide pur du commerce ne contiennent pas de Mo, mais il est nécessaire, dans d'autres cas, de purifier l'acide. Exemple : dans 20 cm³ d'un acide, dit pur, trouvé 24 γ de Mo. On le distille en présence d'acide sulfurique concentré, dans un appareil analogue à celui utilisé pour l'ammoniaque. L'acide recueilli ne contient pas de Mo décelable dans 50 cm³.

d) *Acide nitrique*. — J'ai toujours trouvé du Mo dans l'acide pur du commerce. Deux flacons m'ont donné : 17 γ et 19 γ pour 10 cm³ d'acide (la réaction du Mo ayant été faite directement sur le résidu d'évaporation). Il suffit de distiller, à pression normale, dans une cornue Pyrex, en rejetant la tête et la queue de distillation. On obtient ainsi un acide dans lequel le Mo n'est pas décelable pour 20 cm³.

e) *Acide sulfurique*. — Il contient toujours de l'étain qui doit être éliminé. On redistille dans le vide, dans une cornue de Pyrex. Pas de Mo dans 5 cm³.

f) *Carbonate acide de Na*. — Le R. P. Poulenc n'a pas donné de Mo décelable dans 5 grammes.

g) *Acide sulfhydrique*. — Le gaz préparé dans un appareil de Kipp, est lavé par barbotage et les vésicules de sulfure de fer entraînées sont retenues dans un tube de verre de 2 cm. de diamètre, contenant sur 20 cm. de long du coton cardé. C'est Gabriel Bertrand, lors de ses recherches sur la présence de l'arsenic normal des tissus animaux, qui le premier a attiré l'attention sur cet entraînement vésiculaire et a donné le moyen d'y remédier. Les flacons laveurs sont insuffisants ; même après 8 flacons laveurs le gaz entraîne encore des vésicules de la solution métallique acide d'où il s'est dégagé.

h) *Chlorure d'ammonium*. — Il est préparé directement par combinaison d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque purifiés comme il a été dit avant.

i) *Sulfure de sodium*. — Les gros cristaux de SNa₂ R. P. Poulenc n'ont pas eu besoin d'être purifiés.

j) *Eau oxygénée*. — On en trouve dans le commerce d'assez pure pour que le Mo ne soit pas décelable dans 20 cm.

k) *Filtres*. — Pas de Mo dans 5 filtres Berzélius de 9 cm. de diamètre.

Comme le Mo a été recherché dans les divers réactifs en utilisant des prises d'essai très supérieures aux quantités utilisées lors des dosages, on peut dire que les réactifs utilisés étaient assez purs pour ne pas introduire de Mo.

4. Mise en solution inorganique de tout le Mo du matériel d'étude d'origine vivante.

Deux procédés pour se débarrasser des substances organiques :
 a) destruction par voie sèche ; b) destruction par voie humide.

a) *Calcination*. — Celle-ci est conduite en deux temps suivant la technique recommandée par G. Bertrand. On charbonne d'abord à une température inférieure à 500°, le charbon est lavé à l'eau chaude, le filtre est remis dans la capsule et l'on termine la calcination après dessiccation. Le filtrat des eaux de lavage du charbon est évaporé à sec dans la capsule de calcination, donnant ainsi le poids des cendres. Comme la silice gêne lors de l'extraction par le cup-ferron, on traite les cendres par ClH concentré et l'on évapore à sec jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ne soit plus décelable à l'odeur. La silice est ainsi insolubilisée pour la plus grande partie, ce qui reste en solution ne gêne pratiquement plus. Les cendres sont alors reprises par ClH concentré chaud que l'on filtre (acide 10/N environ que l'on dilue avec un peu d'eau au moment de la filtration). Il est nécessaire de laver très soigneusement l'insoluble, II. Ter Meulen (1) avait déjà noté que le Mo reste facilement dans cet insoluble. En effectuant un contrôle par la méthode spectrale, j'ai constaté que le traitement cité est insuffisant pour solubiliser tout le Mo. Il devient nécessaire de faire l'attaque de l'insoluble. L'attaque par SO_4H_2 bouillant donne de bons résultats, mais est très longue. La fusion alcaline est beaucoup plus commode. Pour des raisons déjà indiquées, je n'ai utilisé que le bicarbonate de Na dans la proportion de 3 à 3,5 fois le poids de l'insoluble. La masse fondue est reprise par l'eau chaude, puis par ClH concentré en excès. On évapore à sec et l'on traite comme les cendres. Il est nécessaire d'utiliser une capsule métallique, si possible en platine laquelle ne contient pas de Mo. L'analyse spectrale m'a montré qu'on peut ainsi extraire tout le Mo de l'insoluble. L'analyse chimique a confirmé ce résultat : j'ai fait l'expérience suivante avec du *Fucus vesiculosus* (le choix de ce matériel étant dû à ce que l'eau de mer ne contient que très peu de Mo) : 600 g. d'algue bien lavés à l'eau de mer ont donné 90 g. de matière sèche. Il y avait 230 mg. d'insoluble. Le dosage du Mo dans la portion soluble des cendres a conduit à 19,4 γ, celui de l'insoluble 34 γ. Ce qui montre bien la grande quantité de Mo restant dans les cendres après le seul traitement par ClH.

Dans le but de vérifier que la calcination ne donnait pas de pertes, j'ai fait le contrôle suivant :

Des branches de *Wellingtonia* ont été divisées en deux lots aussi égaux que possibles et d'un poids chacun de 85 g.

sans addition de Mo.....	trouvé.....	57 γ de Mo
après addition de Mo.....	trouvé.....	139 γ — (soit retrouvé..... 82 γ)

Pour contrôler la pureté du Mo isolé finalement, les sulfures de Mo provenant d'une quinzaine d'analyses, portant sur des végétaux divers, furent réunis et analysés par la méthode spectrale de l'arc. Le spectre de ces sulfures fut fait entre un spectre de molybdate

d'ammonium (correspondant à 1 mg. de Mo) et un spectre provenant de 0,1 mg. d'étain pur. L'examen du cliché montra que le métal des sulfures isolé est du Mo contenant des traces de Cu, de Sn et une très petite trace de Pb, il n'y avait pas de Sb.

L'analyse de l'écorce d'orange portant sur 46 g. de matière sèche n'a pas donné de molybdène; nous avons vu d'autre part que la méthode ne comportait pas de perte de Mo. On peut en conclure que les réactifs et les manipulations n'apportent pas le métal recherché. Ceci fut encore contrôlé sur une trentaine de dosages de Mo; après avoir extrait le Mo des sels, ceux-ci furent additionnés de 30 gamma de Mo, 30 gamma dont il fut toujours retrouvé entre 29 et 30,5.

Il m'a paru intéressant d'envisager les erreurs que les poussières de laboratoire pourraient apporter. Il est, en effet, très difficile d'affirmer qu'au cours d'une série de dosages il ne puisse pas y avoir au moins l'un d'entre eux qui ne soit souillé par les poussières de l'air. Le laboratoire où je travaille ayant plus de 200 m², les poussières correspondant à 24 heures ont été recueillies sur le sol par balayage à sec, ceci pour 157 m². Après tamisage pour éliminer les particules grossières, il restait 1,734 g. Ces poussières étaient constituées principalement par : 1° de la terre apportée du dehors 2° des fumées provenant d'une grande cheminée voisine; 3° de chlorure d'ammonium et 4° d'oxyde de fer provenant de divers appareils du laboratoire, ainsi qu'un peu d'oxyde de Cu ayant probablement pour origine les bains-marie et les becs Bunsen. J'ai trouvé dans ce mélange une quantité de Mo correspondant à 55,4 mg. de Mo au kg., soit 0,4 gamma par m² pour 24 heures. On peut donc considérer que les quantités de Mo contenues dans les poussières et qui peuvent être apportées au cours d'un dosage sont tout à fait négligeables.

b) *Destruction par voie humide.* — Etant donné les résultats de la destruction par voie sèche, la destruction par voie humide n'est pas à envisager et ceci pour deux raisons : 1° elle nécessite de grandes quantités d'acides, acides qui sont d'une purification longue; 2° pour être conduite rapidement elle exige l'emploi de l'acide perchlorique et comme les prises d'essai sont en moyenne de 50 g. de matière sèche, la quantité d'acide perchlorique à utiliser est importante. Ce réactif est un explosif qui a donné lieu à des explosions qui seraient ici fort dangereuses.

Résumé.

Le travail exposé apporte une solution au problème suivant : trouver une méthode de dosage du molybdène, méthode très sensible et applicable aux matières d'origine biologique.

La technique décrite permet de doser jusqu'à la quantité minimum de 0,002 mg. dans 100 g. de matière organique sèche. Soit 2 g. dans 100 tonnes. La précision finale est de l'ordre de 2 à 3 0/0 pour 50 γ et au-dessus. La limite décelable atteint 1 à 2 γ de Mo pour 14-15 g. de cendres.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. ter MEULEN, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1931, 50, 491.
- (2) BEERENS et BOURGEOIS, *Analyse qualitative minérale*, Paris 1893.
- (3) L. H. JAMES, *Ind. Eng. Chem. Anal. edition*, 1932, 4, 89.
- (4) J. TAMCHYMA, *Chem. Listy*, 1930, 24, 465.
- (5) A. C. RICH et YERKES A. L., *U. S. Bur. Mines Rept. Inv.*, 1937 n° 3328, 37.
- (6) H. ter MEULEN, *Chem. Weekblad*, 1925, 22, 80.
- (7) WENDEHORST, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 144, 319.
- (8) AGODA et FALES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1494.
- (9) MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1936, 19, 113.
- (10) G. BERTRAND et CIUREA, *C. R. Acad. Sc.*, 1931, 192, 780.
- (11) G. BERTRAND et MOKRAGNATZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 554.
- (12) GUÉRITHAUT, *C. R. Acad. Sc.*, 1920, 171, 196.
- (13) BRINTON et STOPPEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2454.
- (14) AUGER, *C. R. Acad. Sc.*, 1920, 170, 995.
- (15) BAUDISCH, *Chem. Zeitung*, 1909, 33, 1298.
- (16) AUOEH, M^{lle} LA FONTAINE, Ch. CASPAR, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, 180, 376.
- (17) PINKUS et MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 1927, 24, 83 et 137.
- (18) MEUNIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1935, 17, 548.
- (19) BARDET, *Atlas de spectres d'arc*, Doin 1926.
- (20) KONISHI et TSUOE, *Mem. Coll. Agr. Kyoto Imp. Univer.*, 1936, 37, chem. series n° 20, 1.
- (21) GRAMMONT, *Revue de Métallurgie*, 1922, 19^e année, n° 2.
- (22) BARDET, TCHIKIRIAN et M. R. LEGRAND, *C. R. Acad. Sc.*, 1938, 206, 450.

(Institut Pasteur,
Laboratoire de M. le Professeur G. BERTRAND.)

N° 196. — Le silicofluorure d'aluminium : Préparation à l'état solide et propriétés ; par A. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE.

(12.7.1939.)

Le silicofluorure d'aluminium, ou fluosilicate d'aluminium, a été obtenu en solution par Sainte-Claire Deville, qui n'a pas réussi à l'isoler à l'état solide à cause de l'instabilité de cette solution ; quelques savants ont cependant décrit sous ce nom des substances amorphes, dont la composition n'était pas indiquée ou ne répondait pas à la constitution véritable, ce qui conduit à penser qu'il ne s'agissait que des produits de décomposition de la solution. Nous avons réussi à le faire cristalliser en concentrant sa solution dans des conditions bien déterminées, ce qui a permis de l'identifier et d'étudier ses propriétés, dont les plus caractéristiques sont ses réactions d'hydrolyse.

Le silicofluorure d'aluminium (ou fluosilicate) est mentionné pour la première fois par Berzélius, qui l'a décrit comme une substance gélatineuse se transformant par calcination en une masse fendillée. Sainte-Claire Deville (1) indiqua une méthode de préparation à

partir de l'acide silicofluorhydrique, dans lequel il dissolvait de l'alumine calcinée ou du kaolin ; le silicofluorure était identifié dans la solution par l'action du chlorure de sodium, qui précipitait du silicofluorure de sodium, laissant en solution du chlorure d'aluminium exempt de silice ; mais il signala l'instabilité de cette solution, dont il ne réussit pas à séparer le sel à l'état solide. Il constata d'abord qu'elle se décompose par contact prolongé d'un excès d'alumine, suivant la réaction :



Quant il tenta de concentrer par chauffage ou évaporation, la décomposition se produisit en dégageant des gaz fluorés et laissant un fluorure acide $2\text{F}_3\text{Al}, \text{FH}, 5\text{H}_2\text{O}$. Les essais de séparation par addition d'alcool précipitèrent une matière huileuse se coucrétant bientôt en formant des cristaux de composition $3\text{F}_3\text{Al}, 2\text{FH}, 5\text{H}_2\text{O}$, qu'il considéra comme un acide fluoaluminique.

Kessler (2) cite le fluosilicate d'aluminium parmi les sels dont il préconise l'emploi sous forme de solutions concentrées pour durcir les pierres calcaires, mais ne parle pas de sa fabrication.

Chabrié (3) le décrit tantôt comme d'aspect corné, tantôt comme des cristaux formés par évaporation de la solution, mais ne dit rien de leur composition ; la façon de les obtenir est en contradiction avec les observations de Deville, et donne la conviction que ces produits ne sont que le résultat d'une décomposition plus ou moins avancée. Cela est confirmé par le fait que l'on rencontre dans le commerce un prétendu « fluosilicate d'aluminium technique sec », à l'état de poudre amorphe, insoluble dans l'eau, auquel l'analyse assigne pour composition :

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 29,53 \text{ O/O} \quad \text{SiO}_2 = 29,68 \text{ O/O} \quad \text{F} = 1,28 \text{ O/O} \quad \text{Perte au rouge} = 37,80 \text{ O/O}$$

et qui provient très probablement de la décomposition de la solution obtenue suivant les indications de Deville.

Stcherbakowa (4) aurait récemment obtenu le silicofluorure d'aluminium sous forme de masse cornée dont l'analyse ne concorde pas avec la composition $(\text{SiF}_6)_3\text{Al}_2$, et qui ne peut être qu'un mélange de produits de décomposition.

Signalons enfin qu'un brevet anglais (5) indique le silicofluorure d'aluminium comme intermédiaire dans la fabrication du fluorure.

Préparation. — Nous avons d'abord préparé le silicofluorure d'aluminium en solution par diverses méthodes, puis recherché les moyens d'évaporer la solution sans décomposition ; indiquons tout d'abord que nous avons utilisé exclusivement des récipients en platine, en ébonite ou en verre paraffiné, en évitant tout contact avec le verre qui, étant attaquable par l'acide silicofluorhydrique, risquerait d'apporter des silicofluorures alcalins.

Après quelques essais, nous avons renoncé à utiliser la méthode de Deville ; si elle est simple dans son principe, elle est délicate à appliquer, car on ne peut éviter que l'alumine se trouve localement en excès, ce qui provoque un commencement de décomposition ; c'est peut-être la raison pour laquelle ce savant n'a pu isoler le sel

A l'état solide. Nous avons préféré nous adresser à des procédés par double décomposition, qui permettent de maintenir homogène la réaction du milieu et de la régler suivant les besoins. C'est l'emploi du silicollorure de plomb qui nous a donné les meilleurs résultats; ce sel est préparé à partir d'acide silicofluorhydrique à 108 g. par litre, dans lequel on verse par petites portions et en agitant du carbonate de plomb en poudre; on porte pendant quelques instants vers 60° pour chasser l'acide carbonique et on filtre sans attendre que la dissolution soit tout à fait complète; cette manipulation doit s'opérer rapidement pour éviter la décomposition du silicofluorure de plomb. Dans le filtrat refroidi, on verse une solution de sulfate d'aluminium à 15 g. Al_2O_3 par litre, exactement neutre, ce qui donne :



On agite, laisse déposer quelques minutes et filtre pour séparer le sulfate de plomb, puis on traite par l'hydrogène sulfuré pour éliminer les dernières traces de plomb; on obtient ainsi une solution légèrement acide de silicollorure d'aluminium, qui est soumise à la concentration sans dépasser la température ambiante. Toutes nos tentatives pour l'accélérer par chauffage ont abouti à la décomposition, même à 40° seulement; on l'active soit par léchage superficiel au moyen d'un léger courant d'air, soit par évaporation dans le vide sur la chaux. La décomposition se manifeste par l'opalescence du liquide, survenant en général après 24 heures et indiquant la mise en liberté de silice; cependant celle-ci peut se former en dehors de toute décomposition, si l'acide silicofluorhydrique contenait de la silice en solution colloïdale, comme cela arrive quelquefois: dans ce cas, il suffit de l'éliminer par filtration et de continuer l'évaporation. Quand l'opération est réussie, lorsque le volume de la solution est réduit au 1/3 environ, il se fait un dépôt de cristaux assez difficiles à apercevoir, en raison de leur indice de réfraction peu différent de celui de la solution saturée; on les examine de temps en temps au microscope, et on arrête l'évaporation dès qu'ils apparaissent mêlés de silice. Il vaut mieux ne pas attendre ce moment, mais quand cela se produit, on peut tenter de les purifier par un lavage rapide à l'acide fluorhydrique dilué: pourtant, cette opération est rarement couronnée de succès. Ils sont lavés ensuite à l'alcool et à l'éther et séchés à la température ambiante sur l'acide sulfurique pendant quelques minutes. Le rendement est toujours minime, car si l'on poursuit l'évaporation, la décomposition survient inévitablement, et on ne peut compter que sur les premiers cristaux récoltés, dont le poids atteint rarement 7 à 8 0/0 du rendement théorique.

Nous avons utilisé aussi des méthodes de préparation se rapprochant de celle qui vient d'être décrite, en faisant réagir le sulfate d'aluminium sur le silicofluorure de baryum, ou le chlorure d'aluminium sur le silicofluorure d'argent; elles n'ont donné que des résultats médiocres, le silicollorure d'aluminium obtenu était presque toujours souillé de ses produits de décomposition, ou bien

en quantité trop faible pour l'analyse ; mais l'examen microscopique le montrait bien identique à celui préparé par le silicofluorure de plomb.

Un autre mode de formation consiste à faire réagir l'acide fluorhydrique sur le trisilicate d'aluminium ou plutôt, car ce corps n'a pas d'existence reconnue, sur un mélange obtenu en précipitant une solution de sulfate d'aluminium par 3 mol. de silicate de sodium ; la réaction est vraisemblablement :



Le silicate, lavé et encore humide, est introduit peu à peu et en agitant dans l'acide fluorhydrique à 5 0/0 ; il se dissout, et la solution évaporée avec les précautions décrites plus haut fournit le silicofluorure d'aluminium, mais toujours mêlé de silice ; il a cependant été identifié par l'examen microscopique et la spectrographie de rayons X. Quoique n'ayant pas abouti au sel pur, ce mode de formation est intéressant, parce qu'il repose sur une action probablement équilibrée et qui, de droite à gauche, représente un des processus de décomposition du sel en présence d'eau ; c'est sans doute cet équilibre qui empêche la réaction directe d'aboutir au sel pur.

Propriétés. — Le silicofluorure d'aluminium cristallise avec 9 molécules d'eau ; il se présente en prismes hexagonaux incolores, terminés par des bases planes ou par des pyramides, et offre en cela une grande ressemblance avec le silicofluorure de sodium. Ces cristaux sont fréquemment maclés, soit à axes croisés perpendiculairement ou obliquement, soit à axes confondus, ce qui leur donne l'aspect de prismes à base dodécagone. Quand la préparation est réussie, ils sont homogènes (*fig. 1*, grossissement 60), mais dans

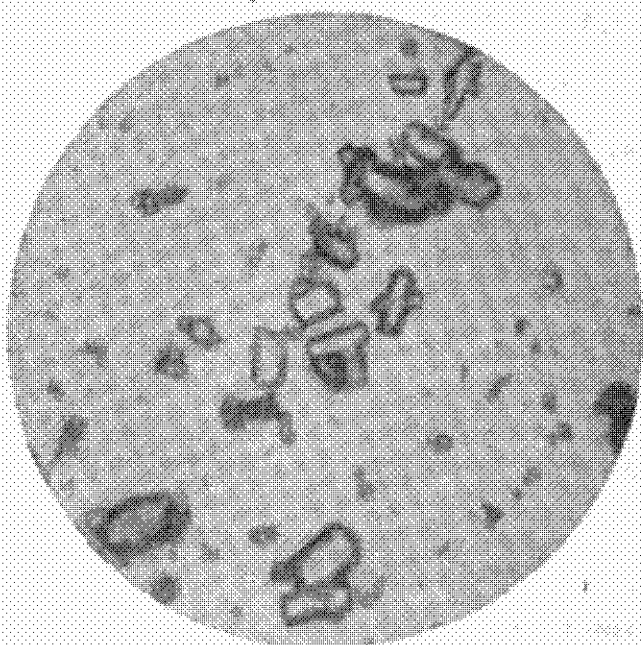
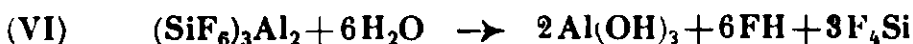
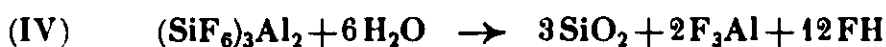


Fig. 1.

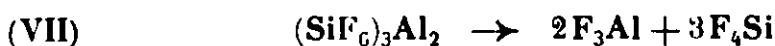
nos premiers essais, Il arrivait de les obtenir mélangés de silice amorphe ou de fluorure d'aluminium en lamelles rhomboédriques. La spectrographie de rayons X nous permettait de constater leur pureté et de les identifier, en dépit des apparences diverses qu'ils revêtaient et des petites différences qu'ils pouvaient présenter d'une préparation à l'autre.

La solubilité dans l'eau n'a pas été déterminée directement, parce que nous disposions de trop peu de matière; d'après les observations faites sur la diminution de volume des solutions au moment où commence la cristallisation, on peut l'évaluer grossièrement à 140 ou 150 g. par litre. Elle est d'ailleurs sans grande signification, à cause de la tendance à la décomposition que manifestent les solutions concentrées; il semble qu'à mesure que l'on approche de la saturation, l'instabilité devient de plus en plus grande, et c'est à cela que nous attribuons la décomposition qui se produit quand on poursuit la concentration après le dépôt des premiers cristaux. Ces solutions ont une réaction acide, comme les autres sels d'aluminium, et cette acidité s'élève à mesure que la décomposition avance; celle-ci est accélérée par l'action de la chaleur, et vers 90° une coagulation se produit par suite de la formation de silice gélatineuse. Les alcalis provoquent aussi une décomposition immédiate. La réaction de décomposition hydrolytique n'est pas unique, car les produits en sont assez variés: nous avons vu que Sainte-Claire Deville a isolé un ou plusieurs fluorures acides, et nous avons identifié le fluorure neutre par son aspect micro-cristallin, la silice par son aspect amorphe et l'action de l'acide fluorhydrique; on constate en outre le dégagement de gaz fluorés, F_4Si et FH . On peut admettre, en plus de la réaction inverse de (III), les suivantes, généralement confondues, mais où l'une d'elles prédomine plus ou moins suivant la concentration et la température:



Les produits de la réaction (IV) permettent d'expliquer la formation de fluorures acides constatée par Deville.

A l'état solide, le silicofluorure d'aluminium est décomposé par les acides forts; sous l'action de la chaleur, il commence par perdre une partie de son eau de cristallisation; au-dessous de 300°, la forme cristalline n'est pas modifiée en apparence, les cristaux deviennent peu à peu opaques, et on aboutit vers 500° au sel à 6 H_2O . A température plus élevée, le sel lui-même se dissocie suivant:



mais l'eau restante se dégageant en même temps réagit partiellement sur le fluorure de silicium, tout en provoquant avec le sel non encore dissocié les réactions propres aux solutions. Aussi les

produits de décomposition sont-ils aussi complexes par voie sèche que par voie humide. La figure 2 reproduit la courbe de perte de poids par chauffage à température linéairement croissante, déterminée, suivant la technique de Guichard en utilisant le dispositif de Blanchard (6).

Méthode d'analyse. — L'analyse du silicofluorure d'aluminium présente des particularités nécessitant des précautions spéciales; comme dans tous les silicofluorures, mais plus encore dans celui-ci, le dosage de l'eau de cristallisation ne peut se faire par simple perte de poids, parce que le chauffage élimine en même temps des composés fluorés: le dosage de l'aluminium est troublé par la présence du fluor.

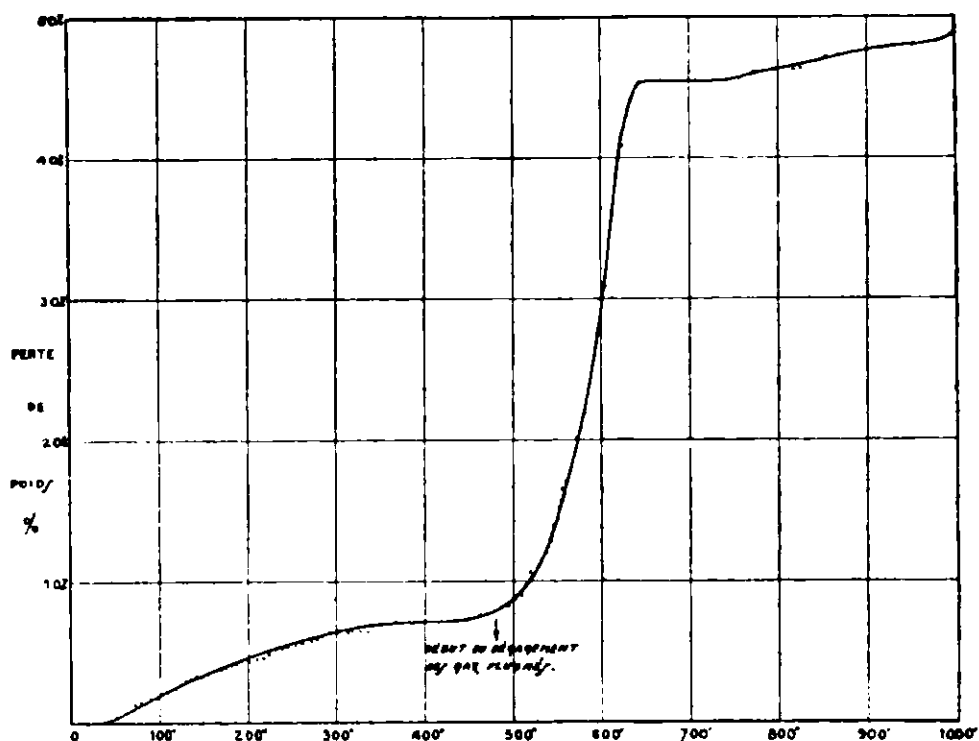


Fig. 2.

Les méthodes suivantes ont été utilisées :

1° Dosage du fluor; il s'opère sans difficulté suivant le procédé de Fresenius, par dégagement du fluor à l'état de fluorure de silicium, en chauffant vers 140° avec de l'acide sulfurique concentré et de la silice; le fluorure de silicium est recueilli dans l'eau d'un barboteur, où il forme de l'acide silicofluorhydrique, que l'on titre par la potasse 0,1 *n*, ou que l'on précipite à l'état de sel de potassium, lui-même titré ou pesé;

2. Dosage de l'ion SiF_6^{--} . On opère volumétriquement, d'après la méthode de Treadwell applicable aux silicofluorures solubles: il sert à calculer Si et F, ce qui fournit une confirmation du dosage direct du fluor;

3° Dosage de l'aluminium. On ne peut précipiter directement l'alumine par l'ammoniaque, car elle serait accompagnée des produits de décomposition; il faut en outre éliminer le fluor, car nous

avons constaté que la précipitation de l'alumine par l'ammoniaque est incomplète en présence d'un fluorure. Ainsi, à des volumes égaux de solution de sulfate d'aluminium, on a ajouté des doses croissantes de fluorure de sodium, puis dosé l'alumine dans les conditions habituelles. On a trouvé ;

F ajouté	Al ₂ O ₃ trouvée
0	0,1595 g.
0,019 g.	0,158 g.
0,038 g.	0,156 g.
0,076 g.	0,1435 g.
0,152 g.	0,142 g.
0,304 g.	0,0795 g.

On constate en outre que le fluor est très difficile à chasser, même par l'acide sulfurique à la température d'ébullition ; par exemple, si la solution contenant 0,304 g. F est évaporée à sec dans une capsule de platine en présence de 2 cm³ d'acide sulfurique, puis que l'on chauffe jusqu'à disparition de fumées blanches, la précipitation laisse encore apparaître un déficit de 0,0035 Al₂O₃.

Dans le cas du silicofluorure d'aluminium, un poids du sel étant traité par l'acide sulfurique à l'ébullition pendant plusieurs heures, après reprise par l'eau et précipitation, on trouve un déficit sur l'aluminium calculé, faible en valeur absolue, mais d'autant plus sensible en valeur relative que la proportion de cet élément est peu élevée. Nous avons reconnu qu'il est nécessaire de recueillir le filtrat de la précipitation par l'ammoniaque, l'évaporer à sec et recommencer le traitement par l'acide sulfurique ; on récupère ainsi quelques milligrammes d'alumine. Il est probable que ces difficultés de précipitation tiennent à l'existence d'un acide fluoaluminique, où l'ion complexe AlF_6^{--} dissimule l'aluminium à ses réactifs habituels ;

4° Dosage de l'eau. Il s'opère suivant la technique de Rose et Jannasch : le silicofluorure d'aluminium est mélangé avec de l'oxyde de plomb pur ; le mélange introduit dans un tube en pyrex et maintenu entre deux tampons de coton de verre, est chauffé progressivement en courant d'azote sec jusqu'à atteindre la fusion ; vers la sortie du tube, les gaz traversent une couche d'oxyde de plomb portée jusque vers 600° à la fin de l'opération, et parcourent deux tubes tarés à P₂O₅ dont l'augmentation de poids donne l'eau dégagée.

Nous avons ainsi trouvé :

	(I)	(II)	(III)	Théorie pour (SiF ₆) ₃ Al ₂ , 9 H ₂ O
F (dosage par distillation)	53,20	53,58	—	53,25 0/0
SiF ₆ ⁻⁻⁻ (dosage volumétrique)	—	—	66,30	66,36
Si (calculé d'après F)	13,10	—	—	13,11
Si (calculé d'après SiF ₆ ⁻⁻⁻)	—	—	13,09	13,11
Al	7,91	—	—	8,40
H ₂ O	26,0	25,0	—	25,24

Le chiffre indiqué pour Al est le plus élevé que nous avons trouvé : il est cependant un peu faible pour la raison exposée plus haut.

Conclusions. — Nous avons isolé à l'état solide et cristallisé le silicofluorure d'aluminium, qui a pour composition (SiF₆)₃Al₂, 9H₂O,

en évaporant à la température ambiante des solutions préparées par double décomposition entre le silicofluorure de plomb et le sulfate d'aluminium. Les autres méthodes utilisées, par le silicofluorure de baryum et le sulfate d'aluminium, par le silicofluorure d'argent et le chlorure d'aluminium, par réaction de l'acide fluorhydrique sur la silice et l'alumine, nous ont fourni le même corps, mais souillé par les produits de sa décomposition. Les spectres de diffraction de rayons X ont permis de constater l'identité des produits obtenus par ces voies différentes ; à ce sujet, nous sommes heureux d'offrir nos remerciements à M. Reis, qui a bien voulu assurer l'exécution de ces spectres.

Nous avons étudié les propriétés du silicofluorure d'aluminium, en insistant sur ses réactions d'hydrolyse, afin de le différencier nettement des substances autrefois présentées sous son nom, et dont nous pensons avoir prouvé qu'elles ne sont que les produits de décomposition de sa solution aqueuse.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) SAINTE-CLAIRE DEVILLE, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1862, 61, 328.
- (2) KESSLER, *C. R.*, 1883, 96, 1317.
- (3) CHABRIÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 1886, 46, 284.
- (4) STCHERBAKOWA, *J. Chim. appl. Russe*, 1937, 10, 1403.
- (5) *Br. angl.* 422081, 3-9-1933 et 31-1-1935.
- (6) BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 965.

(Laboratoire de Recherches de la Cie de Saint-Gobain.)

BIBLIOGRAPHIE

Qualitative analyse mit hilfe von tüpfelreaktionen ; par F. FEIGL (3^e édition), 1 vol. 551 p., 23 × 15 cm. 1938, Edit. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

Nous avons signalé dans ce *Bulletin* (1939, 6, 587) l'intéressant manuel du Prof. van Nieuwenburg et de Miss Dulfer et rappelé les principaux avantages de cette semi-microtechnique. L'ouvrage du Prof. Feigl, plus complet, s'adresse plus particulièrement aux chercheurs et aux enseignants : en sept ans, trois éditions ont paru et il en a été publié deux traductions, l'une en anglais, l'autre en russe.

Ces éditions ont été augmentées, perfectionnées, et la présente renferme de nombreuses réactions nouvelles en même temps que les chapitres primitifs ont subi de profonds remaniements, l'auteur y a ajouté l'application de la fluorescence aux essais à la touche ; l'influence de la substitution sur la solubilité est longuement développée ; l'identification de maints composés organiques est éga-

lement traitée ; enfin de nombreuses applications de cette technique sont indiquées. Cette édition connaîtra le même succès que les deux précédentes.

R. D.

Physical constants of hydrocarbons, par G. EGLOFF, 1 volume 403 p.; Reinhold publish. Corporation, New-York, 1939. Prix : 9 \$.

Les monographies de l'American Chemical Society viennent de s'enrichir du premier volume de ces « constantes physiques des hydrocarbures » qui sera complété par trois autres. Dans sa préface, l'auteur fait justement observer qu'au cours de ces dernières années, le développement de la synthèse et de la purification des hydrocarbures d'une part, les progrès dans les méthodes de détermination des constantes, d'autre part, rendent caduques maintes valeurs puisées aux sources habituelles de la documentation. Un nouveau récolement et une évaluation critique des constantes s'imposaient; grâce au laborieux travail de M. Egloff, heureusement aidé par plusieurs collaborateurs, on peut trouver maintenant les nombres les plus probables pour F, Eb, D et N des hydrocarbures traités dans ce volume, c'est-à-dire les paraffines, les éthyléniques et les acétyléniques. Tous les chercheurs, aussi bien dans le domaine de la science que dans celui de l'application, gagneront un temps précieux en consultant cette étude très clairement présentée.

R. D.

Pharmacie galénique par A. GORIS et A. LIOT, deux volumes, ensemble 1917 p. gr. in-8°. Masson et Cie éditeurs, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).

La pharmacie galénique, placée sous l'égide de Galien, a pour but de préparer et de délivrer les médicaments, c'est donc à la fois une science d'application et un art. M. A. Goris, professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris et son collaborateur M. Liot, étaient particulièrement qualifiés pour écrire un ouvrage fondamental sur ce sujet.

Ce livre n'est pas un traité, il comprend tout le cours professé à la Faculté augmenté de détails concernant la pratique professionnelle; la bibliographie y est, à dessein très réduite. Les auteurs s'étant trouvés, quotidiennement, aux prises avec les problèmes posés par la thérapeutique moderne décrivent dans ces deux volumes les solutions rationnelles et éprouvées que l'on peut en donner.

Les nombreux industriels et chimistes qui gravitent dans la sphère d'attraction des produits pharmaceutiques y trouveront les renseignements indispensables à leur initiation; quant aux pharmaciens, membres de la Société, il est superflu de leur recommander la *Pharmacie galénique* de MM. Goris et Liot. Le résumé analytique suivant montrera mieux qu'un commentaire détaillé l'importance de l'œuvre réalisée :

TOME I. — Histoire de la Pharmacie. Médicaments. Aliments.

Poisons. Choix et conservation des matières premières. Composition des substances végétales. Titrage des drogues et des préparations pharmaceutiques. Médicaments obtenus avec les substances employées en nature seules ou mélangées, sans aucun traitement préalable. Médicaments obtenus après traitement préalable des matières premières. Opérations pharmaceutiques. Leur classement. Formes pharmaceutiques qui en dérivent. Médicaments obtenus par division. Opérations nécessitant l'emploi de la chaleur. Opérations nécessitant l'emploi d'un solvant.

TOME II. — Médicaments obtenus par solution et évaporation. Ferments solubles. Oorganothérapie. Opothérapie. Vaccinothérapie. Sérothérapie. Bactériothérapie. Formes pharmaceutiques destinées à masquer la saveur des médicaments et s'administrant par doses déterminées. Médicaments destinés à être appliqués sur les muqueuses. Médicaments pour l'usage externe. Objets de pansements. Stérilisation. Désinfection. Administration et action des médicaments. Incompatibilités. Altérations et conservation des médicaments.

M. M. JANOT.

Chimie du bois (Holtzchemie). E. HÄGGLUND, 1 vol., 379 p., Akad. Verlagsges. M. B. H., éd., Leipzig, 1939.

Sous un volume relativement restreint, E. Hägglund présente une remarquable mise au point de l'ensemble des questions posées par l'étude chimique et biochimique du bois. L'ouvrage conçu et écrit avec une très grande clarté contient onze chapitres : I. Le tissu ligneux (structure, croissance, fonctions). II. Les propriétés physiques du bois. III. Les propriétés chimiques des constituants chimiques du bois (cellulose, hémocellulose, lignine, etc.). IV. L'action des acides et la saccharification du bois. V. L'action des sulfites et de l'acide sulfureux. VI. L'action des bases. VII. Réactions diverses permettant l'isolement des libres ligneuses. VIII. Les processus chimiques de la transformation du bois en charbon. IX et X. Utilisations diverses du bois en industrie chimique. XI. Décomposition du bois dans la nature. Cette énumération suffit à montrer l'étendue des questions envisagées par l'auteur, que ses travaux personnels placent aux premiers rangs des chimistes se consacrant à l'étude du bois et de ses dérivés.

« Chimie du bois » coordonne un nombre considérable de faits d'ordres très divers : morphologiques, physiologiques, biochimiques, physicochimiques et industriels et une vaste bibliographie. De ce fait, il permet à ceux auxquels certains aspects du sujet traité est familier de prendre facilement contact avec les autres. Par ailleurs, il constitue une mise au point d'un très important chapitre de chimie et de biochimie conçue avec la clarté et l'objectivité que seule la maîtrise absolue de son sujet permet à un auteur. C'est dire tout le mérite de ce volume, consacré à des problèmes trop souvent délaissés par les biochimistes. J. ROCHE.

Guide d'analyse organique qualitative. Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. H. STAUDINGER und W. KERN. 1 vol., 157 p., J. Springer, éd., 1939, Berlin.

Ce petit volume est la troisième édition du *Guide d'analyse organique qualitative* du Professeur H. Staudinger, dont l'éloge n'est plus à faire. Il est avant tout « conçu et rédigé comme un livre de laboratoire destiné à initier les étudiants dans le domaine expérimental de l'analyse organique ». Ce manuel de travaux pratiques est à bien des égards un modèle du genre. Il est présenté avec une extrême clarté et systématise avec simplicité et élégance un grand nombre de données permettant l'étude qualitative des corps organiques. Sa troisième édition, notablement modifiée, car la précédente remonte à 1929, mérite de connaître auprès des chimistes et des biochimistes français le succès des précédentes, car le petit volume peut rendre à tous de grands services. J. ROCHE.

Valutazione biologica dei medicamenti. — Dr. Pr. G. BUCCIARDI. Un volume de 560 pages, édité par Sansoni, à Florence, 1938, 120 Lires.

Si de nombreuses méthodes ont été mises au point pour effectuer le contrôle biologique des préparations médicales dont l'activité thérapeutique et pharmacodynamique ne peut être appréciée par des analyses chimiques, il manquait jusqu'ici un traité d'ensemble, groupant les divers modes opératoires proposés pour chacun des produits susceptibles d'un tel contrôle. La venue du présent ouvrage comble une telle lacune.

« Le dosage biologique des médicaments » comporte deux parties, une partie générale où l'on traite en particulier du laboratoire de contrôle biologique : équipement, organisation, matériel, etc., et de l'exécution des essais biologiques et où l'on trouve également une série de tables de constantes ; une partie spéciale, la plus importante, où sont examinés successivement, les hormones, les vitamines, les médicaments chimiques, les drogues de la digitale, les sérums et les vaccins. Pour chacun des composés étudiés, on trouve quelques renseignements sur la constitution et les propriétés physiques et chimiques, sur les dosages et sur les préparations commerciales, puis un exposé détaillé des tests biologiques. Chaque monographie est suivie d'une bibliographie importante.

Cet excellent traité, très bien présenté, aisé à consulter, sera des mieux accueilli par les chimistes, les biologistes et les pharmaciens. H. G.

Le contrôle chimique en distillerie ; par Ch. MARILLER, professeur et J. GROSFILLEY, chef de travaux de distillerie à l'Ecole Nationale des industries agricoles. Préface de F. DURIEZ, président honoraire du Syndicat des fabricants d'alcools. V. 347 pages 16 × 25 avec 37 ligures, 1939. Relié 115 francs. Broché 95 francs. Dunod, éditeur, Paris.

Les auteurs, dont M. Mariller, connu depuis des années par ses travaux en distillerie, ont répondu au désir exprimé par de nombreux chimistes d'usines en écrivant un ouvrage moderne qui tient compte des procédés nouveaux, permet des contrôles minutieux et la surveillance efficace des opérations d'extraction des sucres, de saccharification de fermentation, de distillation, de rectification, de déshydratation.

Ce traité très complet englobe toutes les opérations qui se présentent en distillerie. Il expose des questions particulièrement intéressantes en raison des recherches nouvelles qu'elles ont provoquées depuis quelques années : le travail des matières premières utilisées pour la production de l'alcool, le dosage à côté de l'alcool des produits de la fermentation, les méthodes pour la détermination des eaux de vie, flegmes et alcools rectifiés, les alcools carburants, les nouveaux dénaturants.

Des exemples numériques nombreux font ressortir les anomalies que le laboratoire peut déceler de façon à permettre des conclusions pratiques.

Traité indispensable des méthodes analytiques, cet ouvrage constitue un guide précieux pour tous les chimistes des laboratoires, pour les directeurs et ingénieurs des distilleries.

Théorie et pratique du séchage industriel ; par P. RAZOUS, licencié ès sciences mathématiques et physiques, Vice-Président de l'Institut des Actuaire, lauréat de l'Académie des Sciences 4^e édition revue et augmentée. XI. 334 pages 16 × 25 avec 107 fig.. 1939. Relié 112 francs. Broché 92 francs. Dunod, éditeur, Paris.

Dans cette nouvelle édition, l'auteur étudie non seulement les séchoirs à air chaud continu, comme dans l'édition précédente, mais encore il expose les procédés et les méthodes de calcul du séchage en étuves, en compartiments, par contact avec des cylindres chauffés intérieurement, par pulvérisation, par vide partiel, par surchauffe, par surfaces absorbantes ou adsorbantes. Il consacre un chapitre nouveau à la conduite du séchage et aux appareils de contrôle et indique les procédés de déshydratation des liquides, de l'air et de quelques gaz. Il traite ensuite plusieurs questions nouvelles telles que : la diffusion de l'eau et les possibilités d'évaporation, l'emploi des séchoirs à sections multiples avec réchauffage d'air et brassage transversal combiné avec le brassage longitudinal. L'emploi du séchoir à plaques chauffantes et à mouvements respiratoires. Enfin, il examine le moment propice du séchage, le lieu où il doit être fait, les procédés de dessiccation qui conviennent, la vitesse du courant d'air dans les séchoirs, leur isolation calorifique, la réalisation simultanée du séchage et d'autres opérations industrielles.

Cet ouvrage, qui examine le séchage d'un nombre considérable de substances diverses constitue l'encyclopédie du séchage dans l'industrie.

TABLE ALPHABÉTIQUE DES AUTEURS

A

- Ablov (A.).** Sur le trichloracétate de cobalt basique, 491.
- Allard (J.).** *Voy.* Quelet (R.).
- Ambard (H.) et Trantmann (Mlle S.).** Répartition de certains ions ds. les sol. d'albumine, 785.
- Amiel.** Paramagn. des sels cuivriques des ac. de la série grasse à chaîne libre, 251.
- Amiel et Bariol (J.).** Act. des mono-ac. org. sur leurs sels cuivriques vers 230° et la prép. des sels de Cu⁺ des ac. gras, 1270.
- Amir (M.).** *Voy.* Godchot (M.).
- Ammon (R.) et Dirscherl (W.).** Enzymes, hormones et vitamines et rel. entre ces div. subst. douées d'activité physiol., 590.
- Amy (L.).** *Voy.* Bayle (E.).
- Andersen (F.).** *Voy.* Veibel (S.).
- André (M.).** *Voy.* Cornubert (R.).
- Anglade (M.).** Hydrogén. du dichlorométhyl-2-4-anisole, 473. — Synthèse de l'aldéhyde et de l'alcool méthyl-3-méthoxy-4-benzylque, 1300.
- Anziani (P.).** Vitesse de formation des oximes en présence de tampons, 949. — Vitesse de formation des semicarbazones et des phénylhydrazones, 954.
- Arnoux (M.) et Fanjas (M^{lle} S.).** Techniques de semi-microdos. du Cu ds. les sol. pures et ds. les milieux complexes, 41.
- Arragon (G.).** *Voy.* Khouvine (M^{me} Y.).
- Aubry (J.).** Sur le fer act., 1150.
- Anmeras (M.) et Ricci (A.).** Rech. sur les polyiodures de K à l'état solide ds. sol. hydroalc., 252. — Sur un nouveau procédé de la détermination de la constitution des composés solides non isolables: Recherches sur les polyiodures de potassium à l'état solide dans les solutions hydro-alcooliques, 849.
- Anmeras (M.) et Rives (G.).** Hydrol. double du monochloracétate de Na, 253.
- Ansterweil (G.).** L'échange d'ions et ses applications, 55.

B

- Baoker (H. L.).** *Voy.* Bertrand (G.).
- Bader (M.).** Sur le rôle du groupement sulfonique en chimie tinctoriale, 789.
- Badoche (M.).** Déterminations des chaleurs de combustion de dérivés nitrés de la série benzénique, 570.
- Banderet (A.).** *Voy.* Perret (A.).
- Barbin (A.).** *Voy.* Travers (A.).
- Bardan (D.) et Scarlatescu (N.).** L'influence de l'humidité sur l'absorption des gaz de combat: chlore, phosgène et la chloropirine par le charbon actif, 46.
- Barriol (J.).** *Voy.* Amiel.
- Bayle (E.), Amy (L.) et Rondeau du Noyer (M.).** Contribution à l'étude des os en cours de fossilisation. Essai de détermination de leur âge, 1011.
- Baylet (H.).** *Voy.* Canals (E.).
- Benard (J.).** Solub. du fer ds. FeO stable, 777.
- Benexech (C.).** *Voy.* Cristol (P.).
- Benoît (M^{lle} G.).** Hydroxyalcoylhydrazines, 708.
- Benoît (M^{lle} G.).** *Voy.* Schunzel (Th.).
- Berthier (M^{lle} P.).** *Voy.* Boutaric (A.).
- Berthois (L.).** *Voy.* Tiollais (R.).
- Bertrand (D.).** Sur une méthode de dosage de très petites quantités de molybdène, applicable aux milieux biologiques, 1676.
- Bertrand (G.).** Sur la quantité de zinc contenue dans l'eau de mer, 697.
- Bertrand (G.), Backer (H. J.) et Haack (N. H.).** Sur la composition du Laccol, 1670.
- Bertrand (J.).** *Voy.* Lespagnol (A.).
- Billeter (J. R.).** *Voy.* Fourneau (E.).
- Bignard (H^{lle} D.).** Sur les spectres Raman de quelques oximes, 1230.
- Bignard (M^{lle} D.) et Grammaticakis (P.).** Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certaines phénylhydrazides, 1599.

Blaise (Ed.). Notice nécrologique, 1276.

Blanc (P.). *Voy.* Brustier (V.).

Bodroux (D.). et Thomassin (R.). Synthèse dans la série du phénylcyclohexane, 1411. — Sur quelques dérivés des ortho et paracyclohexylphénols, 1416.

Bolle (J.). *Voy.* Vavon (G.).

Bolle (J.), Vavon (G.) et Calin (J.). Condens. des éthers chloro et bromo méthyliques avec des subst. arom., 770. — Réponse à M. Darzens, 772.

Borocco (A.). *Voy.* Hackspill (L.).

Borrel (Ch.). *Voy.* Cornubert (R.).

Bosnyk (M^{me} V.). Struct. et gonflement de la fibre de lin, 779.

Boutaric (J.), Cattelain (E.) et Chabrier (P.). Nickel de Raney, agent de désulfuration, 34. — Qqs. remarques sur les amalg. de Ni., 251, 864.

Boutrel (H.). *Voy.* Monseron (M.).

Bousset (R.). Essais de synthèse asymétrique, 983. — Sur la préparation de l'hydrate de phénylglyoxal, 986. — Appareil destiné aux réactions organo-magnésiennes, 988.

Boutaric (A.) et Berthier (M^{me} P.). Recherches sur la tension superficielle des solutions de saponine, 804.

Boutaric (A.) et Breton (M^{me} M.). Sur la neutralisation des hydrosols colloïdaux à réaction acide, 274.

Boutaric (A.) et Roy (M^{me} M.). Etude physicochimique de l'action de l'alcool sur les solutions de gomme arabique, 316.

Bredereck (H.) et Mittasch (R.). Ergebnisse der Vitamin und Hormonforschung, 402.

Breton (M^{me} M.). *Voy.* Boutaric (A.).

Brus (G. C.). Cholestérol content of the blood cells in man, 1461.

Brus (G.) et Lévy (E.). Hydrogen. de l'ac. alrélique, 789.

Brus (G.) et Mesnard (P.). Act. de SCN sur amines, 470. — Act. du SCN sur NH₃, 780.

Brustier (V.), Valdiquié (P.) et Blano (P.). Note sur la décoloration de la fluorescéine, 548.

Bucchiardi (G.). Valutazione biologica dei medicamenti, 1699.

Bullinger (M^{me} E.). *Voy.* Roche (J.).

Bys (J.). Etude conductimétrique de la neutralisation et du déplacement de l'acide molybdique et de la précipitation du molybdate de plomb, 174.

C

Calas (B.). Sur les ac.-3-méthylcyclopentanol-1-carbonique-1-cis, trans, (d + l), 1283. — Camphorone et pulégénone. Produits d'hydrogénation et leur structure, 1374. — II. Hydrogénation au sodium en présence d'éther aqueux ou d'alcool absolu, 1382. — III. Hydrogénation en présence de métaux catalytiques, 1391. — IV. 1485. — V. Dihydro-camphorone cis et trans, 1493. — VI. Hydrogénation des dihydro-camphorones, transposition de la cétone trans en son isomère cis, 1499. — VII. Déshydratation des dihydrocamphorones précédemment décrits, structure de la cétone correspondante, 1505.

Calas (B.). *Voy.* Godchot (M.).

Calin (J.). *Voy.* Bolle (J.).

Calin (J.). *Voy.* Vavon (G.).

Cuhal (E.). Notice nécrologique de M. Godchot, 1280.

Cuhal (E.) et Baviat (H.). Pot. oxydo-réduct. de qqs vins, 1289.

Cuhal (E.) et Collet (H.). Essai polarim. des vins, 1290. — Spect. de fluorescence des vins, 1290.

Candea (C.) et Macovski (E.). Sur la condensation du méthyl-2-nitro-5-benzonitrile avec les aldéhydes aromatiques, 1182.

Caron (H.) et Baquet (D.). Dosage calorimétrique des nitrates dans les eaux, 518.

Carré (P.) et Libermann (D.). Sur la préparation du chlorure de thymyle chimiquement pur, 579. — Remarque au sujet d'une communication de Gérard (W.) : Etude sur les esters sulfureux et les chlorosulfites, 1255.

Carrière (E.), Seigneurin (R.) et Renoux (G.). Sur l'eau mercurialisée, 1287.

- Castagnon (R.).** Dosage des graisses dans la farine et dans le pain, 620.
- Castel (P.).** Act. de l'ac. arsénique sur le nitrate de Th. en sol., 1291. — Act. de PO_4H^3 sur le nitrate et chlorure de Th., 1292.
- Castel.** *Voy.* Do'igne (R.).
- Cattoluz (E.).** *Voy.* Bougault (J.).
- Claouil (M^{me} G.).** Sur les prod. d'oxyd. de la pulégone par SeO_2 , 1283.
- Claquil (M^{me} G.).** *Voy.* Godchol (M.).
- Cayrol (P.).** *Voy.* Genevois (L.).
- Cerf de Kanny (H.).** Prép. des carbures aliphatiques mono-1-nitrés, 774.
- Chabrier (P.).** *Voy.* Bougault (J.).
- Chaix (M^{me} P.).** *Voy.* Fromageot (C.).
- Ciambon (M.).** Note sur la méthode chromométrique de Pontius, 240.
- Champetier (G.).** Notice nécrologique de G. Urbain, 245.
- Charghi (N.).** *Voy.* Mousseron (M.).
- Charlot (G.).** Nouveaux indicateurs d'oxydo-réduction, 970. — La diméthylglyoxime ferreuse, indicateur d'oxydo-réduction dans la titrimétrie des hydrosulfites au moyen du ferricyanure, 977. — Recherche du cérium et dosage de petites quantités au moyen de l'orthophénanthroline ferreuse, 1126. — Dosage des sulfures par le ferricyanure de potassium. — I. Par potentiométrie; — II. Au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse, indicateur d'oxydo-réduction, 1447.
- Charlot (G.).** *Voy.* Emschwiller (G.).
- Chauvenet (M^{me} G.).** Passivation du Co par rapp. à sa réact. d'oxyd. à hte t., 599.
- Chouaiech (A.).** *Voy.* Roche (J.).
- Chrétien (A.) et Hoffer (O.).** Sur la préparation et sur le dosage de quelques sels minéraux : chlorure et nitrate d'hydrazinium, acééniate, azoture et isocyanate de potassium, 1587.
- Clairbois.** *Voy.* Hugel (M.).
- Claren (J.) et Lacroix (J.).** Contribution à l'étude des sols (22). De la nécessité de préciser ce qu'on appelle « argile », 979.
- Collet (H.).** *Voy.* Canals (E.).
- Colonge (J.) et Morisavi (K.).** Action des chlorures d'acide organiques sur les hydrocarbures éthyléniques, aliphatiques, en présence de chlorure stannique, 335.
- Action des chlorures d'acides organiques sur les hydrocarbures éthyléniques aliphatiques, en présence de chlorure stannique, li, 342.
- Comandon (M.).** *Voy.* Hazard (R.).
- Cordier (P.).** Préparation de l'amide phényl- α -oxycrotonique, 1293.
- Cornibert (R.) et Joly (R.).** Essais de prép. de combin. cyclohexyldien. stéréoisomère, 1151.
- Cornibert (R.), André (M.) et de Demo (M.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique. — VIII. α,α' -dibenzyl- et α,α' -dihexahydrobenzylcyclohexanones, 113.
- Cornibert (R.), André (M.) et Joly (R.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (10). — α,α' -di-*p*-tolylméthylcyclopentanone, -hexanones et -heptanones, 265.
- Cornibert (R.), Borrel (Ch.) et Haurel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (11), 270.
- Cornibert (R.), de Demo (H.), Joly (R.) et Stöbel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (9^e mémoire) α,α' -dibenzyl et α,α' -dihexahydrobenzylcyclopentanones, 132.
- Cornibert (R.), André (M.), de Demo (M.), Joly (R.) et Stöbel (A.).** Contribution à l'étude de la stéréochimie cyclanique (7^e mémoire) α,α' -diarylcyclanones stéréoisomères et structure spatiale de leurs oximes, 103.
- Costeau (G.).** *Voy.* Renaud (P.).
- Courtois (G.).** *Voy.* Lebeau (P.).
- Courtot (Ch.) et Kionstein (J.).** Démonstration de la constitution de la 3.6-dibromophénanthréne-quinone et prép. de la dibromo-3.6-fluorénone, 602. — Prép. du 2.2'-dibromo-7.7'-dinitro-biphénylèneclène, 1150.
- Cristol (P.) et Foncade (J.).** Teneur du sérum sanguin en acides diaminés et en polypeptides d'ac. diamines, 608. — Teneur des filtrats de Moog et de Cristol en azote peptidique et comp. du « double azote », 1293.
- Cristol (P.), Foncade (J.) et Beasesch (C.).** Elimination cutanée de As, 610. — Existence ds. le sang d'une eau « non solvante », 610. — Nouv. technique pour la mise en évidence de l'eau non solvante du sang. Remplacement de plasma par les sol. de CINa . Infl. de la conc. en CINa sur la rapidité d'obtention de l'équil. final, 1288.

D

- Dangoumaa (A.)**. Dosage de la cellulose dans les farines panifiables, 1301.
- Darmon (M^{lle} M.)**. *Voy. Dupont (G.)*.
- Darsens (G.)**. Au sujet de la communication de G. Vavon, Bolle et Calin, 771.
- David (R.)**. Vit. d'absorp. de NH₃ par ClAg, 599.
- Décombe (J.)**. Sur le β , β' -diacétyl- β , β' -dicarboxyéthyle-tétrahydropyrane et le méthyl-1-méthylol-6-dicarboxyéthyle-4.6-cyclohexène-1-one-3, 1061.
- Décombe (J.) et Rabinowitch (J.)**. Hydrogénation catalytique de quelques dérivés 5.6-dibromés du groupe des stérols, 1510.
- Délépine (M.)**. Autoxyd. des comp. sulfurés org., 1234. — Autoxyd. des comp. sulfurés org., 1270. — Act. chlorurante de ClAm vis-à-vis des métaux du groupe du Pt., 1270. — Chloruration de quelques métaux de la famille du platine par les vapeurs de chlorure d'ammonium en présence d'oxygène, 1471.
- Délépine (M.) et Jensen (M. A.)**. Formation de complexes d'aldimines-amines lors de l'hydrogénation de nitriles-amines par le nickel catalytique, 1663.
- Delwaulle (M^{lle} H.), François (M.) et Wiemann (J.)**. Etude de la const. des sol. de CdI₂ d'après leur spect. Raman et le degré de dépolarisation des raies, 775.
- Demassieux (M^{me} N.) et Federoff**. Sulfates doubles de la série magnésienne, 1154.
- Demo (M. de)**. *Voy. Cornubert (R.)*.
- Denivelle**. Sur le butylène-glycol. 2-3, 1145.
- Deschamps (P.)**. *Voy. Geloso (M.)*.
- Desnuelle (P.)**. Dégrad. anaérobie de la l (+) cystéine par B. coli, 1153. — Dégradation anaérobie de la cystéine par B. coli. III. Spécificité optique de la cystélinase, 1304.
- Desnuelle (P.) et Fromageot (Cl.)**. Existence d'une cystéinase, 476.
- Desnuelle (P.) et Wooley**. Dégrad. des aminoac. sulfurés par les bactéries propioniques, 1467.
- Desreux (V.)**. *Voy. Dupont (G.)*.
- Discherl (W.)**. *Voy. Ammon (R.)*.
- Djourkovitch (M^{lle} O.)**. *Voy. Goldschmidt (B.)*.
- Dodero (M.)**. Sur l'électrolyse des silicates alcalins et alcalino-terreux fondus, 209.
- Dœuvre (J.)**. Act. des magnésiums sur la pulégone, 474. — Sur le méthylgéraniolène et sa pyrolyse, 882. — Action des organomagnésiens sur la pulégone, 1067. — Sur le l-citronellol, 1305.
- Dolique (R.)**. Sur le séléniate double de Gl et K, 1285.
- Dolique (R.) et Castel**. Sur une attaque du verre par points, 605.
- Dolique (R.) et Roca (M^{lle} S.)**. Act. comparée de NO₂H et de SeO₂H₂ sur le réactif à la diphenylamine, 1284.
- Domange (L.)**. Sur qqs. propr. des sulfate de Mn III, 594, 1452. — Appareil pour l'étude des systèmes comportant une phase liquide et une phase solide, 1255.
- Donselot (P.) et Richard (G.)**. Spect. Raman de 2 cétones chlorées isomères, 1151.
- Dubourg (J.) et Sannier (R.)**. Etude sur la vit. de cristallis. du saccharose, 1195.
- Dubrisay (R.)**. Phénomènes observés ds. la corrosion de certains métaux par les vap. 248, 1549. — Produits mouillants, struct. Théorie du mouillage, 1145.
- Ducas (J.)**. *Voy. Quelet (R.)*.
- Duch.** Simplificateur de la méth. de mesure relative de la tens. superf. par le même tube capillaire, à l'usage du chimiste, 790. — Note complémentaire sur la méthode simplifiée de mesure de la tension superficielle avec un même capillaire, 1304.
- Dofraisse (Ch.)**. L'union labile de C à O, 422.
- Dofraisse (C.) et Prion (R.)**. Oxydes organiques dissociables. — Oxydation comparées de l'antrahydroquinone et du mésodiméthoxyanthracène : Influence de la lumière, 1649.
- Dulfer (M^{lle} G.)**. *Voy. Nieuwenberg (C. J. van)*.
- Dulon (R.)**. *Voy. Dupont (G.)*.
- Dumarest (Ch.)**. Sur le sub. microdos. de N ds. les matières org. par la méth. de Kjeldahl, 42.
- Dumarest (C.) et Perret (G.)**. Nature de l'hexose fermentescible du sang, 43.
- Dupas (J.)**. *Voy. Lespagnol (A.)*.
- Dupont (G.) et Darmon (M^{lle})**. Etude du méthyl-2-pentane-diol-

2,4 et de ses produits de déshydrat, 597; 1208.

Dupont (G.) et Menut (M^{lle} M. L.). Etude spectrogr. et chim. de qqs. ac. non sat. et de leurs produits de déshydrat. — II. Oxyda de mésityle et alc. dér., 1215.

Dupont (G.) et Piganiol (P.). Considération sur le méc. de la catalyse par les métaux, 34. — Contribution à l'étude de la catalyse d'hydrogénation par les métaux divisés et de son mécanisme, 322.

Dupont (G.), Dolou (R.) et Desreux (V.). Etude spectrographique et chimique de qqs. terpène saliphatiques. V. Carbures dérivés des alcools aliphatiques, 83.

Duquéniois (P.) et Ellert (M.). Sur le reineckate et le silicotungstate de narcotine et contribution au dosage de cet alcaloïde, 1582.

Duquéniois (P.) et Faller (M^{lle}). Précipitation des bases org. par le sel de Reinecke en chimie anal. et en toxicologie, 786. — Recherche et dosage des bases organiques azotées et des alcaloïdes au moyen du sel de Reinecke, 998.

Duveen (D.) et Willemart (A.). Synthèse du tétraphényl-2.6.10.12 bis-diphényl-9.11-naphtacène et de son photoxyde, 702. — Recherches sur les oxydes organiques dissociables : le diphényl-9-11 bis (diphényl)-10.12-naphtacène et son photoxyde, 1334.

Duveen (D.). Voy. Villemart (A.).

E

Egloff (G.). Physical constants of hydrocarbures, 1697.

Ellert (M.). Voy. Duquéniois (P.).

Emichwiller (G.). Form. d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures org., 33. — Formation d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques : I. Photoxydation de l'iodure de méthylène, 551. — Formation d'anhydride iodique par photoxydation d'iodures organiques : II. Généralité du phénomène. — Photoxydation de l'iodoforme et du tétraiodure de carbone solides, 561.

Emschwiller (G.) et Charlot (G.). Sur la solubilité du carbonate de calcium dans les solutions de sels ammoniacaux, 1088.

Escourrou (R.). Hydrogén. catal. sous p. réduite de l'huile d'ara-

chide et de la p-toluquinoléine, 43. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile de coco (coprah) et des acides gras du coprales (II), 191. — Hydrogénation sélective sous pression réduite de l'huile d'arachide et de ses acides gras, III, 360. — Préparation des aldéhydes en C₁₀, C₁₁, C₁₂, à partir de l'huile de Coprah, 1173.

Espil (H.). Voy. Gatet (M^{lle} H.).

Etienne (R.). Vie et œuvre d'E. Solvay, 405.

F

Faller (M^{lle}). Voy. Duquéniois (P.).

Fanjas (M^{lle} S.). Voy. Arnoux (M.).

Favorsky (A. E.) et Lébedeva (A. I.). Synthèses dans le domaine des terpènes en partant de l'acétylène, 1347.

Federoff. Voy. Demassieux (M^{me} N.).

Federowa (A. M.). Voy. Rodionow (W. H.).

Felgl (F.). Qualitative analyse mit hilfe von tupfelreaktionen, 1696.

Felix (K.). Voy. Otto (R.).

Fischer (H.) et Orth (H.). Chimie du pyrrole, 238.

Fleury-Larsonnean (M^{lle} A.). Sur l'amino-2-bulane, la di-sec.-butylamine, la n-butyl-sec.-butylamine et leur préparation à l'état optiquement actif, 1576.

Foëx (M.). Trempe des verres borosodiques, 1056. — Etude de la trempe des verres boro-sodiques, 1279.

Fonbrune (P. de). Voy. Hazard (R.).

Foncade (J.). Voy. Cristol (P.).

Fourneau (E.) et Billeter (J. R.). Amides d'acides glycidiques doués de propriétés hypnotiques. Etude de la réaction de Claisen-Darzens, 1616.

François. Voy. Delwaulle (M^{lle} M. H.).

Frederiksen (E.). Voy. Veibel (S.).

Frèrejacque (M.). Condens. d'une mol. org., 932, 1008.

Freymann (R.) et Gnérion (J.). Absorpt. I. R. de ClH, 1298.

Fromageot (Cl.) et Chaix (M^{me} P.). Synth. des hydrates de carbone complexes par les bactéries propion. en aérobiose et anaérobiose, 1153.

Fromageot (C.) et Heitz. Méth. de dos. spécif. de la valine et de la leucine ds. un mél. qqs. d'ac. aminés., 611.

Fromageot (Cl.) et Safavi (R.). Fer-

ment. propion. de l'ac. pyruvique, 475.
Fromageot (Cl.). *Vog.* Desauville (P.).
Falga (I.). *Vog.* Maxim (M.).

G

Gatet (H¹¹⁰ H.), **Ganevois (L.)** et **Espil (H.)**. Ac. ascorbique et pouv. réduct. des jus de raisins, 492.
Gatet (H¹¹⁰), **Mandillon (G.)** et **Espil (H.)**. Dos. de la vitamine C et des ac. cétoniques ds. le sang, 1148.
Gault (H.), **Skoda (J.)** et **Steekl (E.)**. Sur les méthylol-cyclopentanone et cyclohexanone, 595.
Gantier (J. A.). Sur qqs. α -pyridoues sulst. et les propr. du noyau α -pyridonique, 1271.
Gay (M¹¹⁰ S.) et **Leutié (R.)**. Obt. de qqs iodates et anh. iodique, 605.
Geloso (M.). Sur l'électroanalyse rapide du Cu, 1238.
Geloso (M.) et **Deschamps (P.)**. Recherches potentiométriques sur le dépôt cathodique en présence de sels de fer, 1100.
Genevois (L.). *Vog.* Gatet (M¹¹⁰ H.).
Genevois (L.) et **Cayrol (P.)**. Réact. des thioaminoacides avec ald. et cétones, 1149. — Combin. des ald. et des dér. thioamines, 1223.
Gérard (W.). *Vog.* Carré (P.).
Gheorghiu (C. V.) et **Hatei (V.)**. La phototropie des semicarbazones et des phénylhydrazones des cétones éthyléniques (IV), 1324.
Gheorghiu (Gh. N.). Quelques nouveaux cas d'isomérisation dans la série des indandiones-2.2-disubstitués, 493.
Glitz (M¹¹⁰ G.). *Vog.* Polonowski (M.).
Godehot (H.). Notice nécrologique, 1280.
Godehot (H.) et **Cauquil (M¹¹⁰ G.)**. Spect. Raman de qqs. cyclanones, 1282.
Godehot (H.), **Cauquil (M¹¹⁰ G.)** et **Calas (R.)**. I. Sur les 3-méthylcyclopentanols (I) et (d + I), cis et trans, 1353. — II. Sur les 3-méthylcyclopentanols (I) et (d + I), cis et trans, 1358. — III. Sur les 3-méthylcyclopentanols (I) et (d + I), cis et trans, 1366. — IV. Sur les 3-méthylcyclopentanols (I) et (d + I), cis et trans, 1370.
Godehot (M.), **Viéles (P.)** et **Amir (M.)**. Obt. de certains esters diglycoliques, 606.

Goodkoop (M. L.). *Vog.* Wahl (A.).
Goldschmidt (M.) et **Djourkewitch (M¹¹⁰ O.)**. Analyse chim. par la radioactivité artificielle. Dos. du Dy ds. un mél. de terres rares, 465, 718.
Gonnard (P.). *Vog.* Polonowski (M.).
Goris (A.) et **Liét (A.)**. Pharmacie galénique. 1697.
Grammaticakis (P.). *Vog.* Biquard (M¹¹⁰ D.).
Granger (R.). *Vog.* Mousseron (M.).
Gray (E.). *Vog.* Taboury (E.).
Grosfille (J.). *Vog.* Marilier (Ch.).
Guerbet (M.). Notice nécrologique. 461.
Gnérion (J.). *Vog.* Freymann (R.).
Gnérion (J.). *Vog.* Ochs (M¹¹⁰ L.).

H

Haack (N. H.). *Vog.* Bertrand (G.).
Hamon. Purification des eaux par zéolithes, 1155. — Act. de l'eau sur les chaudières à hte p. et l'imperfect. des procédés d'adoucissement classique, 1296.
Hackpill (L.). Act. de H₂O sur Mg, 458.
Hackpill (L.) et **Borccoo (A.)**. Préparation des deutériures alcalins et comparaison de leurs pressions de dissociation avec celles des hydrures correspondants, 91.
Hajelund (E.). Chimie du bois. 1698.
Hazard (R.). Silicotungstates du tripanol et de qqs. uns de ses dér., 932, 1077.
Hazard (R.), **Comandon (M.)** et **Foubrune (P. de)**. Cristallis. du silicotungstate d'ecgonine, 932.
Heberlein (E.). *Vog.* Wahl (A.).
Heintz (E.). Sur l'absorp. du nitrate de Cu ds. le proche infra-rouge et sur les conditions de validité de la loi de Beer appliquée à ces corps, 1296.
Heitz. *Vog.* Fromageot (C.).
Hepner (B.) et **Simonberg (A.)**. Sur un nouveau groupe dans la série de la dicéto-pirazolidine, 1069.
Hering (H.) et **Leray (A.)**. Solubilité dans l'eau du perchlorate de cadmium et de ses hydrates, 1034.
Hilly (G.). *Vog.* Paul (R.).
Hoffer (O.). *Vog.* Chrétien (A.).
Holtermann (O.). Rech. sur Sr.O., 1152.

- Hugel (G.).** Essai de détermination de la struct. des assoc. mol. dans les cétones aliphatiques, 38.
Hugel (M.) et Clairbois. Sur la visc. des complexes, 788.

- Ionescu (M.) et Stancovici (P.).** Contribution à l'étude de la détermination des bases déplaçables du sol, 149, 160.

- Janssens (G.).** *Voy.* Mousseron (M.).
Jensen (K. A.). *Voy.* Delépine (M.).
Job (P.). Notice sur la vie et les travaux de G. Urbain, 745.
Joly (R.). *Voy.* Cornubert (R.).
Jordan Lloyd (D.) et Shore (A.). Chimie des protéides, 589.
Juda (W.). *Voy.* Lemarchands.
Julien (P.). Préparation et étude de quelques nouveaux nitriles dérivés du cyanure de benzylo, 1253.

K

- Kadrinov (B.).** Act. de l'inuline et de ses homologues sur le jute. Color. des sacs contenant du sulfate d'Am., 1220.
Kabane (E.) et Rousseau (M^{lle} G.). Sur les produits d'hydrolyse des esters sur la choline, 647.
Karrer (P.). Organic chemistry, 1459.
Kavner (M.). *Voy.* Ourisson (J.).
Kayser (F.) et Mathieu (C.). Technique du clos. du cholestérol par oxyde chromique, 604, 715.
Kern (W.). *Voy.* Staudinger (H.).
Khouvine (M^{me} Y.), Arragon (G.) et Tomoda (Y.). Etude des cétones. II. Structure α -d-tagatose, 354.
Kirrmann (A.). Etude sur l'effet Raman. la fréq. caractéristique de la liaison éthylién., 601, 841.
Kirrmann (A.) et Laurent (P.). Fréq. caract. de la double liaison des imines, 602, 1657.
Klein (A.). Solubilité de qqs. séléniates, 1298.
Konowalowa (R.), Yuncassof (S.) et Orékhoff (A.). Sur les alcaloides de *Roemeria refracta* D. C.

- Sur les alcaloides des *Papavéracées*, 811. — Sur les alcaloides de *Roemeria refracta* D. C. Constitution de la Roémérine et synthèse du 2,3-méthylène-dioxy-phénanthrène, 1479.
Krapiviao (A.). *Voy.* Saafourche (A.).
Kravtsov (G.). Essai de nomenclature des composés hétérocycliques et hétérocycliques, 581.
Kronstein (J.). *Voy.* Courtot (Ch.).
Kusnezow (W. T. G.). *Voy.* Tschelintzeff (W. W.).

L

- Lacombe (P.).** Etude par ray. X du revenu des sol. solides al. Mg. 778. — Pot. cath. du fer, 778.
Lacroix (J.). *Voy.* Clarens (J.).
Laibach (F.). *Voy.* Otto (R.).
Lantz (R.). Procédé colorimétrique pour la recherche de petites quantités d'acide nitrique, 279. — Recherche sur la nitration des dérivés sulfonés du naphthalène. I, 280; II, 289. — Le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions effectuées en sa présence, 302.
Lapiné (K.). Sur la préparation de l'acide α -méthoxy-phényl- γ -oxy-butyrique, 390.
Laurent (P.). *Voy.* Kirrmann (A.).
Lautié (R.). Sur les chaleurs de formation (suite), 178. — Chaleurs de formation et d'hydrogénation des ions (suite), 382. — Sur la classification et la correspondance des éléments chimiques et de leurs composés, 677. — Quelques résultats sur les solutions aqueuses électrolytiques, 963. — Obt. chim. de Mo, 1236. — Obt. de l'acétate et du sulfate de Cu, 1243. — Sur les poids atomiques des éléments naturels et de leurs isotopes, 1429.
Lautié (R.). *Voy.* Gay (M^{lle} S.).
Lebeau (P.) et Courtois (G.). Traité de pharmacie chim., 587.
Lébedéva (A. L.). *Voy.* Favorsky (A. E.).
Le Bourgeois (J.). Recherches sur le polymorphisme de l'oxyde de plomb, 614.
Lederer (Ed.). Absorp. chromatographique, 769, 987.
Legoux (C.). Sur qqs. phosphures de Li, 33.
Lehné (M.). Sur les crist. mixtes, à basse t., entre le sulfate de Cu

ou de Col et d'autres sulfates de la série magnésienne, 39. — Sur les crist. mixtes à $9H_2O$ des nitrates de Ni, Zn, Mg, 600.
Leman (A.). Benzoylation des phénols, 776.
Lemarchands (M.) et Jnda (W.). Surtens. électrol., 476.
Lemarchands (H.) et Péjn (L.). Etude sur les complexes. Application de la double décomposition : $(SO_4)_2Am, Mn6H_2O + SO_4Ni7H_2O \rightarrow (SO_4)_2Am, Ni6H_2O + SO_4Mn7H_2O$, 79.
Leray (A.). Voy. Hering (H.).
Lespagnol (A.), Bertrand (J.) et Dnpas (J.). Sur la préparation de xanthonnes substituées, 1625.
Lespiean (R.). Diéthynyl carbinol $CH \equiv C.CHOH.C \equiv CH$, 947.
Lévy (E.). Voy. Brus (G.).
Libermann (D.). Voy. Carré (P.).
Liot (A.). Voy. Goris (A.).
Landqvist (F.). Voy. Veibel (S.).

M

Macovski (E.). Voy. Candea (C.).
Magat (M.). Voy. Ochs (M^{lle} L.).
Malaprade (L.). Periodates complexes. I. Cobaltiperiodates, 223.
Mandillon (G.). Voy. Gatet (M^{lle}).
Mariller (Ch.) et Grosfilley (J.). Contrôle chim. en distillerie, 1699.
Marinesco (N.). Ultra-sons applications phys. et biol., 1146.
Markowska (M^{me} D.) et Valensi (G.). Sur les réactions du type $A_{2O} + B_{2g} \rightarrow C_{2O}$ et la cinétique de la neutralisation de l'acide benzoïque solide par l'ammoniac gazeux, 1522.
Markowska (M^{me}). Voy. Valensi (G.).
Marschalk (Ch.). Synth. de la méthyl. 1-oxy-2-anthraquinone authentique, 459. — Contribution à la connaissance des 2-oxy-méthyl-anthraquinones homonucléaires, 655. — Synth. d'hydrocarbures nouveaux appartenant aux séries de l'hexacène et de l'heptacène, 930. — Act. de S sur les benzologues de l'anthracène, 931, 1122. — Etudes dans la série de l'hexacène linéaire, 1112.
Martinet (J.). Réactivité de la double liaison, 1280.
Matei (V.). Voy. Gheorghiu (C. V.).
Mathies (G.). Voy. Kayser (F.).
Mathieu (J. P.). Recherches sur les complexes de Werner. Cobaltamines contenant des acides aminés optiquement actifs, 873. — Rech. sur les complexes de Werner. — Activ. opt. et configur. des ions de Pt triéthylène-diamine, 1258.
Maurel (A.). Voy. Cornubert (R.).
Maxim (M.), Zngravescu (I.) et Pulga (I.). L'action des composés organomagnésiens mixtes sur les amides N-disubstituées de l'acide α -furancarbone, 1339.
Mellanby (E.) et Ruzicka (H.). Mises au pt. sur les hormones et les vitamines, 894.
Menut (M^{lle} M. L.). Voy. Dupont (G.).
Mesnard (P.). Voy. Brus (G.).
Meyer (A.). Les gaz de combat, 591.
Michel (A.). Sur le syst. Pd-H., 776.
Mitchovitch (V. M.). Sur la const. des ac. quinaldiniques, 1156.
Mittag (R.). Voy. Brederick (H.).
Mondain-Monval et Paris (R.). Etude thermom. de la neutral., 1143.
Montignie (E.). Etude des tellurates insolubles, 672. — Un réactif spécifique des sels cériques, 889. — Action des sulfures sur les solutions très diluées de permanganate, 1191. — Action des oxydes sur les solutions diluées de permanganate de potassium, 1425.
Mostafavi (K.). Voy. Colonge (J.).
Monren (H.) et Wetloff (J.). Synth. du radical phosphonitrite et sa polyméris. en paranitrure de phosphore, 457.
Mousseron (M.) et Granger (R.). Sur les ac. Δ -cyclohexène-carbonique et 1-méthyl- Δ -cyclohexène-carbonique-3, 1286.
Monsseron (M.), Granger (R.) et Eourrel (H.). Sur les ac. 1-méthylcyclopentane carboniques 3 et les 1-méthylcyclopentylcarbinols-3 act., 607. — Sur les ac. 1-méthylcyclohexane-carboniques-3 et les méthylcyclohexylcarbinols-3 act., 608.
Monsseron (M.), Granger (R.) et Charghi (N.). Sur les ac. 1-méthylcyclohexène-acétique-3 et 1-méthylcyclohexane acétique-3 act., 1285.
Monsseron (M.), Granger (R.) et Janssens (G.). Sur les ald. 1-méthylcyclohexaniques-3 stéréoisomères, 1286.
Monsseron (M.), Granger (R.) et Ronayronx (M.). Le cadinène et le cadinol de Juniperus oxycedrus L., 1294.
Mulier (H. J.). Var. de la comp. de l'eutectique glace-nitrate de K par add. d'électrolytes, 600, 890.

N

- Netter (R.).** Insulfate de Ni, 775, 1042.
Nicloux (N.). L'eau ds. les tissus des organismes vivants, 1142.
Nienwenburg (C. J. van) et Duffer (M^{lle} G.). A short manual of systematic qualitative analysis by means of modern drop action, 587.
Nord (F. F.) et Weidenhagen (R.). Mise au pt. sur chimie des amines, 238.

O

- Ochs (M^{lle} L.), Kagat (M.) et Guéron (J.).** Spectre Raman de ClH, 1297.
Orékhoff (A.). Voy. Konowaiowa (R.).
Orékhoff (A.). Voy. Proskournina (N.).
Orth (H.). Voy. Fischer (H.).
Otto (R.), Félix (H.) et Laibach (F.). Chimie et physiol. des protéides, 895.
Ottung (K.). Voy. Veibel (S.).
Onrisson (J.) et Kastner (M.). Tens. vap. des sol. d'ac. hypochloreux à 10° et 20° C, 1143, 1307.

P

- Pajou (R.).** Influence comparée des bromures de Gl, Mg, Ca, Zn, Sr, Cd, Ba, Hg dans la bromuration du benzène.
Palfray (H.). Notice de Senderens, 1.
Paris (X.). Voy. Mondain-Monval.
Parrod (J.). Formation d'oxamide par oxydation de l'acide déhydroascorbique en solution ammoniacale, à l'aide d'eau oxygénée, 392.
Paty (M.). Sur les éthers oxydes de l'alc. bromo-5-méthoxy-2-benzylque, 468. — Enlèvement de chaînes lat. à qqs. dér. du bromo-5-méthoxy-2-toluène, 649. — Action du magnésium sur le dibromo-2-4 anisol, 1301. — Action du bromo-5-méthoxy-2- α -chlorotoluène sur Mg, 1302.

- Paal (R.).** Etude comparée des propriétés de quelques époxydes isomères 1.4 et 1.5, 331. — Ouverture des cycles hydrofuraniques et hydropyraniques à l'aide de l'anhyd. acétique. Carbures époxylysés, 1162.
Paul (R.) et Hilly (G.). Préparation d'un fer actif. Application à la semi-hydrogénation des dérivés acétyléniques, 218.
Péjn (L.). Voy. Lemarchands (M.).
Perdreau (M^{lle} H.). Voy. Tiollais (R.).
Perret (A.) et Banderet (A.). Act. de qqs. sulfochlorures sur Hg, 1145.
Perret (A.) et Perrot (R.). Sur quelques réductions par les cyanures alcalins et leurs relations avec l'équilibre cyanure-cyanamide, 183. — Sur la polyméris. des combin. org. à fonctions nitrile, 1144.
Perret (G.). Voy. Dumarest (C.).
Perrot (R.). Voy. Perret (A.).
Peter (F. M.). Voy. Schmidt (H.).
Peynand (E.). Voy. Ribereau-Gayon (J.).
Pierron (P.). Contribution à l'étude de la préparation du peroxyde et de l'oxyde de lithium, 235. — Act. du Br sur Hg O, 791. — Act. du Br sur les oxydes anhyd. des métaux de la 2^e colonne du tableau de la classification périodique, 792, 1054. — Act. du Br sur les hydrates des métaux alcalino-terreux en sol. aq., 793. — Compléments à l'étude de l'action du brome sur l'oxyde de mercure, 1047. — Action de Br sur les hydrates des alcalino-terreux en solution aqueuse, 1051.
Piganiol (P.). Voy. Dupont (G.).
Polonovski (Max.). Notice nécrologique, 1269.
Polonovski (M.), Gonnard (P.) et Glots (M^{lle} G.). Sur quelques ninhydrilurées, alloxanylurées et sur leur constitution, 1557.
Poremaki (V.). Voy. Sannié (C.).
Prettre (M.). Oxyd. du pentane, 254. — Oxyd. lente des mél. d'H. et CO, 612.
Prévost (Ch.). Déshydrat. catal. des pipérylène glycols, méc. de la réact., 772.
Prion (R.). Voy. Dufraisse (Ch.).
Proskournina (N.) et Orékhoff (A.). Sur les alcaloïdes de Salsola Richteri, 4^e mémoire; sur quelques propriétés de la salsolidine, 144.
Puche (F.). Dissociation des platichlorures de césium et de lithium, 200.

Quelet (R.) et Allard (J.). Prép. des α et β -chlorométhoxystyrôlènes, 781. — Fix. de O par le p^H méthoxy α -chlorostyrôlène, 782.
Quelet (R.) et Ducasse (J.). Hydrogén. par Ni de Raney de qqs. dér. de *o*-anisol, 466. — Chlorométhylation du *p*-propylanisol, synth. de l'ald. méthoxy-2-propyl-5-benzoïque, 467. — Synth. de l'alc. méthoxy 2-propyl-5-benzyl-lique et de qqs. dér., 783. — Act. de la pyridine et de l'éthylate de Na sur la *p*-méthoxy- α - β -dichloropropylbenzine, 1146.

R

Ramontianu (B.). *Voy. Tanasecu.*
Remy-Genneté (P.). Act. de SO₂ sur Ca, 613. — Act. de SO₂ sur Ba, 791. — Act. de SO₂ sur hydrure de Ca, 1469.
Renaud (P.) et Cocteau (G.). Act. de H₂O sur Na, Cu et Hg, 1278.
Rencker. Trempe des composés vitreux, 1466.
Renoux (G.). *Voy. Carrière (E.).*
Reutenauer. Inf.am. spontanée des mét. bin. d'hydrocarbures, 1468.
Ribereau-Gayon (J.) et Peynaud (E.). Azote aminé et amidé ds. les vins de Bordeaux, 784.
Ricci (A.). *Voy. Auméras (M.).*
Richard (G.). *Voy. Donzelot (P.).*
Rives (G.). *Voy. Auméras (M.).*
Roche (J.) et Bullinger (M^{me} H.). Sur les phosphatases des globules rouges sanguins, 40.
Roche (J.) et Chonaiech (A.). Réversibilité de la coagulation de l'hémoglobine par la chaleur, 41.
Ruca (M^{me} J.). *Voy. Dotique (R.).*
Redionow (W. M.) et Federowa (A. M.). Contribution à l'étude de l'acide anthranilique mono- et diméthoxylé et de leurs dérivés, 478.
Rondeau du Bayer (M.). *Voy. Bayle (E.).*
Rouayroux (M.). *Voy. Mousseron (M.).*
Rougeot (L.). Du nombre atomique et de quelques propriétés physiques des éléments, 794.
Rousseau (M^{me} G.). *Voy. Kahane (E.).*
Roy (M^{me} M.). *Voy. Boutarie (A.).*

Rumpf (P.). Act. du Br sur les amines arom. isolément d'un perbromure paramagn. particulièrement stable et pur, 250.
Ruzicka (H.). *Voy. Mellanby (E.).*

S

Sabatier (P.). Les hydrogén. directes sur le Ni, 1261.
Sabetay (S.) et Traub (L.). Les cétones de l'essence de vétiver, 740.
Safavi (R.). *Voy. Fromageot (C.).*
Sanfourche (A. A.) et Kapivine (A.). Le Silicofluorure d'aluminium, 1689.
Sannié (C.) et Poremski (V.). Dos. re. très faible quant. de Zn, Ni, Pb et Hg microélectrol. et spectrographie, 596, 1401. — Const. des peptides. 11. Spect. Raman et struct. des amides, 1466, 1629.
Scarlatescu (N.). *Voy. Rardan (D.).*
Schilling (G.). Die methoden der experimentellen chemotherapie, 397.
Schinzel (Th.) et Benoit (M^{me} G.). Préparation, stabilité et action physiologique de sels de métaux lourds des acides dithiocarbamiques et des acides thiols, 501.
Schmidt (H.) et Peter (F. M.). Advance in the therapeutic of antimony, 401.
Seigle (Y.). Observ. micrograph. rel. aux cristall., 605.
Seignenrin (R.). *Voy. Carrière (E.).*
Seitz (F.). Vitamine und hormone und ihre technischen darstellung, 893.
Senderens. Notice biographique, 1.
Servigne (M.). Rech. des terres rares par luminescence, 1270.
Seyeweta. Obt. d'images pos. et nég. de toutes couleurs à partir d'images gélatino-argentiques; appl. à la peinture, 1153.
Shore (A.). *Voy. Jordan Lloyd (D.).*
Silberg (Al.). Sur l'acide méthyl-2-benzo-7,8-quinoléine-carbonique 4, 510.
Simonberg (A.). *Voy. Hepner (B.).*
Skoda (J.). *Voy. Gault (H.).*
Smits (A.). Die theorie der Komplexität und der allotropie, 400.
Solvay (B.). Centenaire, 35, 405.
Stancovici (P.). *Voy. Ionescu (M. V.).*
Staudinger (H.) et Kern (W.). Guide d'analyse organique qualitative, 1699.
Steckl (E.). *Voy. Gault (H.).*

- Strebel (A.).** *Voy.* Cornubert (R.).
Sue (P.). Recherches sur le tétr oxyde
 de niobium, 823. — Recherches
 sur quelques chlorures de niobium, 830.
Sivadjian (J.). Chimie des vitamines
 et des hormones, 396.

T

- Taboury (F.) et Gray (E.).** Corrosion
 du zinc (I). Action de l'eau distillée
 sur le zinc, 368. — (II).
 Action de l'eau distillée sur le
 zinc en présence d'air à diffé-
 rentes teneurs en anhydride car-
 bonique, 374.
Taboury (F.) et Taboury (F. J.).
 Thermomètres à projection et à
 lecture directe de sensibilités
 diverses jusqu'à 1,50° de degré,
 838.
Taboury (F. J.). *Voy.* Taboury (F.).
Tanasescu (I.) et Ramountianu (E.).
 Sur les acridones. XII. Halogé-
 nation directe des substances du
 type acridinique, 486.
Taradze (F.). Dispositif de pro-
 tection pour appareils de chauf-
 fage électrique à température con-
 stante, 739. — Réactions entre
 solides, 866, 1249.
Tavernier (J.). *Voy.* Warcollier (G.).
Tchitchibabine (A. E.). Sur les réac-
 tions de condensation des aldé-
 hydes et cétones avec l'ammo-
 niaque en bases pyridiques. Conde-
 sation avec les cétones cycliques,
 522.
Tchitchibabine (A.) et Vialatont (M.).
 2 - Amino - 5 - sulfo - pyridine et
 quelques dérivés, 736.
Terem (H. N.). Etude comparative
 de l'oxydation du glucinium et
 du nickel à haute température,
 664.
Thierse (X.). Courbes caract. Eb =
 f (ph) de l'ozone, 604.
Thomassin (R.). *Voy.* Bodroux (D.).
Tian (A.) et Vian (M^{me} S.). Contri-
 bution à l'étude de la préparation
 catalytique de la propanone,
 1436.
Tiffeneau (M.). Notice nécrologique
 de Ed. Blaise, 1276.
Tiollais (R.) et Perdreau (M^{ne} H.).
 Les cacodylates de zinc. III.
 Propriétés, 631.
Tiollais (R.), Perdreau (M^{ne} H.) et
Berthois (L.). Cacodylates de cad-
 mium, 638.
Tomoda (Y.). *Voy.* Khouvine (M^{ne} Y.).
Torczin (J.). Nitrates doubles de

- Mg ou de Cd et de métaux alcali-
 nes, 1295.
Trabaud (L.). *Voy.* Sabetay (S.).
Trautmann (M^{me} S.). *Voy.* Ambard
 (H.).
Travers (A.) et Barbis (A.). Prép.
 de MnO₂ par oxyd. par les per-
 sulfates. Propr. absorb. et const.
 du bioxyde, 603.
Treadwell (W. D.). Tabellen und
 Vorschriften zur quantitativen
 analyse, 591.
Trombe (F.). Identification et dos.
 du quartz par analyse therm.
 différentielle, 249.
Treymann (M. F.). Spectrochemical
 analysis in 1908, 403.
Truchet (R.). Spect. Raman des
 acétyléniques, 465.
Truchet (R.) et Radfar. Hydrogén.
 ds. la série des naphthalines, 1147.
Truffaut (R.). Prép. de qqs. dér.
 halogènes arom. par condens. en
 présence de SO₂H₂, 38. — Alcoy-
 lation des carbures aromatiques
 et de leurs dérivés halogénés par
 les carbures éthyléniques et les
 dérivés halogénés de ces carbures
 en présence d'acide sulfurique
 comme catalyseur, 726.
Tschlinzoff (W. W.). Systèmes fur-
 aniques du type des chalcones,
 70.
Tschelinzoff (W. W.) et Kusneaw
(W. et G.). Eutectiques des sys-
 tèmes céto-phénoliques et la fixa-
 tion à l'aide des points distec-
 tiques parmi eux des complexes
 oxoniens. IX. Communication de
 la série : Condensation des com-
 posés furaniques, 256.

U

- Urbain (G.).** Notice nécrologique.
 245. — Notice sur sa vie et ses
 travaux, 745.

V

- Valdigné (P.).** *Voy.* Brustler (V.).
Valensi (G.) et Markowska (M^{me}).
 Nouv. obs. sur la cinétique de la
 form. du benzoate d'Am., 251.
Valensi (G.). *Voy.* Markowska (M^{me}
 D.).
Vanino (L.). Handbuch der präpara-
 tiven Chemie. II. Organischer,
 Teil, 896.

- Vanossi (R.)**. Dispositif pour les mesures avec l'électrode à gouttes de mercure (Polarographie de Heyrovsky), 817.
- Vanthrin (G.)**. De l'action de NO_2H sur le carbure de fer, 1420.
- Vavon (G.)**. *Voy. Bolle (J.)*.
- Vavon (G.), Bolle (J.) et Calin (J.)**. Condensation des éthers chloro- et bromométhyliques sur les noyaux aromatiques, 1025.
- Veibel (S.) et Gttung**. La benzyl-isothio-urée et son application pour l'identification des acides organiques, 1434.
- Veibel (S.), Lundqvist (F.), Andersen (F.) et Frederiksen (E.)**. Sur la préparation des alcools primaires à l'aide des organo-magnésiens, 990.
- Veil (M^u S.)**. Sur des périodicités d'emprunt dérivées de la précipitation spontanée périodiquement du chromate d'argent par substitution localisée, 700. — Sur qqs. périodicités résultant s'attaque de phase solide, 1278.
- Vellnz (L.)**. Etude de la photooxydabilité de diphenylantracènes à substituant cyclique en 1.2, 1541.
- Vène (J.)**. Sur les différentes formes de l'acide β -éthylhydroxycamphorique et les conditions de leurs transformations mutuelles, 683. — Actions à différentes températures des dérivés organomagnésiens sur l'ester méthylique de l'acide- β -aldéhyde camphorique, 692.
- Vialatont (M.)**. *Voy. Tchitchibabine (A.)*.
- Vian (M^u S.)**. *Voy. Tian (A.)*.
- Viéles (P.)**. Sur un dosage de l'acidité des vins, 1127. — Dos. iodo-mét., 1295.
- Viéles (P.)**. *Voy. Godchot (M.)*.
- Viellefosse**. Ac. sulfoacétique et ses dér., 34.
- Vinke (E.)**. Darstellung von Hormonpräparatan, 403.
- Vladesco (Jean) et Zaporojann (Jean)**. Etude comparée des méthodes employées pour le dosage de l'azote dans le tabac, 167.
- Volmar (J.)**. Sur un nouvel indicateur fluorescent sensible le NDB Naphtazol, 787.
- Volmar (J.) et Weil**. Act. de S_2Sb sur les acides alc. et thioliques, 37.
- W**
- Wahl (A.), Goedkoop (M. L.) et Heberlein (E.)**. Sur quelques dérivés des acides α et β naphtholiques, 533.
- Wareollier (G.) et Tavernier (J.)**. Sur une maladie du cidre doux, cidres dits framboisés, 598. — Réact. pour la rech. de l'acroléine ds. les eaux-de-vie de cidre et de poire anormale, 598.
- Weber (K.)**. Inhibiteur exposé des phénomènes de catal. nég. en sol., 1130.
- Weidenhagen (B.)**. *Voy. Nord (F. F.)*.
- Weil**. *Voy. Volmar (J.)*.
- Wetroff (J.)**. *Voy. Moureu (H.)*.
- Wiemann (J.)**. Note sur la réduction des aldéhydes α -éthyléniques, 1125.
- Wiemann (J.)**. *Voy. Delwaulle (M^u M. H.)*.
- Willemart (A.)**. Recherches sur les oxydes anthracéniques dissociables : photooxydes du cyclohexyl-9-anthracène et du phényl-9-cyclohexyl-10-anthracène, 204.
- Willemart (A.) et Duveen (D.)**. Synth. du tétraphényl 2.6.10.12 bis (diphényl) 9.11-naphtacène, 594.
- Willemart (A.)**. *Voy. Duveen (D.)*.
- Wohl (A.)**. Etude spectrale sur les arylamines et leurs chlorhydrates, 1312. — L'absorption dans l'ultraviolet des sels de diazonium, 1319.
- Wookey**. *Voy. Desnuelle (P.)*.
- Y**
- Yunonssou (S.)**. *Voy. Konowalowa (R.)*.
- Z**
- Zaporojann (J.)**. *Voy. Vladesco (J.)*.
- Zngravesou (I.)**. *Voy. Maxim (N.)*.

TABLE DES MATIÈRES

A

Ablétique (Ac.). Hydrogén., 780.
Acétanilide (β -Naphthoyl-) Prép., propr., dér., 546.
Acétique (sulfo-) (Ac.). Ac. et ses dér., 34.
Acétique (Thione-) (Ac.). Ester éthyl., 1235.
Acétique (Ald.). Condens. avec la cyclopentanone, 532.
Acétone. Spect. Raman du diéthyl-acétal, 847. — Prép. catal., 1436. — (*Benzal*-). Fus. avec diphénols, 259. — (*Benzal*-) (*Di*-). Fus. avec diphénols, 262. — (*Furfural*-). Fus. avec les diphénols, 259. — (*Furfural*-) (*Di*-). Fus. avec diphénol, 260.
Acétophénone (*Phényl-4*-). Prép., propr., dér., 1335.
Acétyléniques (*Composés*). Semihydrogén. catal. par Fe actif, 218. — Spect. Raman, 465.
Acides alcools. Act. de S, Sb, 37.
Acides aminés. Dégrad. des ac. aminés sulfurés par les B. propioniques, 1467. — Réact. des thioamioac. sur cétones et ald., 1149. — Teneur du sérum sanguin en ac. diamines et en polypeptides d'ac. diaminés, 608.
Acides cétoniques. Dos. ds. le sang, 1148.
Acides gras. Nitration, 44.
Acides sulfoniques. Rôle de l'ac. sulfurique ds. les réact. effectuées en sa présence, 302.
Acides thioïques. Act. de S, Sb, 37.
Acridine (*Bromo-2*-) (*Nitro-3*-) (*N-Oxo*-) (*C-Oxy*-). Prép., propr., dér., 490. — (*Bromo-3*-) (*Chloro-2*-) (*N-Oxo*-) (*C-Oxy*-). Prép., propr., dér., 490.

— (*Bromo-2.3*-) (*Di*-) (*N-Oxo*-) (*C-Oxy*-). Prép., propr., dér., 489.
 — (*N-Oxo*-) (*C-Oxy*-). Chlorur., 490.
 — (*N-Oxo*-) (*C-Oxy*-) (*Chloro-2.3*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 491.
Acridone. Chlorur., 491.
 — (*Bromo-2.3*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 489.
 — (*Chloro-2.3*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 491.
 — (*Chloro*-) (*Tétra*-). Prép., propr., dér., 491.
Acroléine. Rech. ds. les eaux-de-vie de cidre et de poiré anorm., 598.
Adipique (β -*Méthyl*-) (Ac.). Prép., propr., dér., 1355.
Adsorption chromatographique. Conférence de Lederer, 769, 897.
Albumine. Répart. de certains ions ds. les sol., 785.
Alcaloïdes. Rech. et dos. au moyen des sels de Reinecke, 998.
Alcools. Prép. des aic. primaires à l'aide des organo-magnésiens, 990.
Aldéhydes. Réduct. des ald. α -éthyléniques, 1125. — Prép. à partir de l'huile de Coprah, 1173.
Alloxane. Spect. absorp., 1567, 1568, 1569, 1570, 1571.
Allyle (Bromure). Condens. avec C₂H₄, 733.
Allyle (Chlorure). Condens. avec C₂H₄, 730.
Aluminium. Etude par ray. X du revenu des sol. solides. Al-Mg, 778.
Aluminium (Silicofluorure). Prép. à l'état solide et propr., 1689.
Amides. Spect. Raman et struct., 1466, 1629.
Amines. Act. du Br sur les amines arom. : isolement d'un perbromure paramagn. particulièrement stable et pur, 250. — Act. de SCN, 470.
Amméninm (Sels). isolement d'un perbromure, 250.
Ammoniac. Vit. d'absorp. par ClAg, 599. — Act. de SCN, 780.
Ammonium (Azotate). Dos. 1591.

- Ammonium** (Benzoate). Cinét. de form., 251.
- Ammonium** (Chlorure). Act. chlorurante vis-à-vis des métaux de la famille du Pt, 1270.
- Analyse organique qualitative**. Guide, 1699.
- Analyse qualitative**. A short manual of systematic qualitative analysis by means of modern drop reactions, 587. — Qualitative analyse mit hilfe von tüpfelreaktionen, 1696.
- Analyse quantitative**. Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, 591.
- Analyse spectral**. Spectrochemical analysis in 1938, 403.
- Anilina**. Spect. absorp. 1312. — Spect. d'absorp. en sol., 1319.
- (*Méthyl-*) (*Di-*). Spect. absorp., 1312.
- o*-Anisidide** (α -*Naphthylacéla-*). Prép., propr., dér., 542.
- o*-Anidina**. Spect. d'absorp. en sol., 1319.
- p*-Anidina**. Spect. d'absorp. en sol., 1319.
- Anisol** (*B-omo-2.4-*) (*Di-*). Act. de Mg, 1301.
- (*Chlorométhyl-2.4-*) (*Di-*). Hydrogén., 473.
- (*Propyl-4-*), Chlorométhylation, 467.
- Anthracène**. Act. du S sur les benzo-logues, 931, 1122.
- (*Cyclohexyl-9-*). Photoxyde, 204.
- (*Cyclohexyl-19-*). Photoxyde, 204.
- (*Méthoxy-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., photoxyd., 1654.
- (*Phényl-9-*). Photoxyde, 204.
- Anthracène** (*Benzo-1.2-*) (*Hydro-9.10-*) (*Di-*) (*Hydroxy-9.10-*) (*Di-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1547.
- (*Hydro-*) (*Tétra-*) (*Hydroxy-9.10-*) (*Di-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1545.
- (*Hydro-*) (*Tétra-*) (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1545.
- (*Phényl-9.10-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1548.
- Anthrahydroquinone**. Autoxyd. à l'obscurité tot., 1652.
- Anthraquinone** (*N-Méthyl-*) (Ac.). Dér. méthoxylés et dér., 478.
- Anthraquinone** (*Amino-3-*) (*Hydroxy-2-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., dér., 662.
- (*Hydroxy-2-*). Sur les dér. méthylés hémocyclaires, 655.
- (*Hydroxy-2-*) (*Méthyl-1-*). Synth. 459. — Prép., propr., dér., 658.
- Anthraquinone** (*Hydroxy-2-*) (*Méthyl-1-*) (*Nitro-3-*). Prép., propr., dér., 662.
- (*Méthoxy-2-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., dér., 659.
- (*Méthoxy-2-*) (*Méthyl-1-*) (*Nitro-3-*). Prép., propr., dér., 663.
- Anthraquinone** (*Benzo-1.2-*). Prép., propr., dér., 1547.
- (*Hydro-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 1544.
- Anthraquinone-carbonique-1** (*Méthoxy-2-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 659.
- Anthraquinone-carbonique-1** (*Méthoxy-2-*) (Ald.). Prép., propr., dér., 660.
- Anthraquinonyline-oxazole-2.3** (*Amino-1'-anthraquinonyl-2'-*) (*Méthyl-1-*). Prép., propr., dér., 663.
- Antimoine**. Advance in the therapeutics of Sb, 401.
- Antimoine** (Sulfure). Act. de S, Sb sur les ac. aic. et les thiololques, 37.
- Appareil**. Dispositif de protection pour appareils de chauffage élect. à t. cte, 739. — Appareil destiné aux réactions organo-magnésiennes, 988. — Appareil pour l'étude des syst. comportant une phase liquide et une phase solide, 1255.
- Arachide** (*Huile*). Hydrogén. catal. sous p. réduite, 43, 360.
- Argent**. Sulfuration, 1242.
- Argent** (Chlorure). Vit. d'absorp. de NH., 599.
- Argent** (Chromate). Sur des périodicités d'emprunt, dérivées de la précipitation spontanée périodiquement du chromate d'argent par subst. localisée, 700. — Distribution rythmique, 1279.
- Argile**. De la nécessité de préciser ce qu'on appelle « argile », 979.
- Arylamines**. Etude spect. sur les ariyamines et leurs chlorhydrates, 1312.
- Ascorbique** (*Déhydro-*) (Ac.). Form. d'oxamide par oxyd. en sol. ammoniacale à l'aide de H₂O₂, 392.
- Asote**. Sub. microdos. de N. ds. la mat. org. par la méth. de Kjeldahl, 42. — Pda. atom., 1133.
- Asotique** (Ac.). Procédé colorim. pour la rech. de petites quant., 279. — Dos. colorim. des nitrates ds. les eaux, 518. — Act. sur le réactif à la diphenylamine, 1294.

B

Bactéries propioniques. Synth. des hydrates de carbone complexes en aérobiose et anaérobiose. 1153.
— Dégrad. des aminoac. sulfurés. 1467.

Barbiturique (Ac.). Spect. absorp., 1574, 1575.
— (Nitro-) (Ac.). Spect. absorp., 1574, 1575.

Baryum. Act. du SO_2 . 791.

Bases organiques. Rech. et dos. au moyen des sels de Reinecke, 998.

Benzamide (Méthyl-2-) (Nitro-5-). Prép., propr., dér., 1187.

Benzène. Condens. avec chlorure d'allyle en présence de SO_2 , 730. — Condens. avec bromure d'allyle en présence de SO_2 , 733. — Infl. comparée des bromures de Cl , Mg , Ca , Zn , Sr , Cd , Ba , Hg ds. la bromuration. 1187.
— (Amino-3,6-) (Di-) (Sulfocyan-1,2-) (Di-). Prép., propr., dér., 472.

— (Amino-4,5-) (Di-) (Sulfocyan-1,2-) (Di-). Prép., propr., dér., 472.

— (Amino-4,6-) (Di-) (Sulfocyan-1,3-) (Di-). Prép., propr., dér., 472.

— (Bromo-) (Cyclohexyl-4-). Prép., propr., dér., 729, 1411.

— (Chloro-) (Cyclohexyl-4-). Prép., propr., dér., 728.

— (α - β -Dichloropropyl-) (Méthoxy-4-). Act. de la pyridine et de l'éthylate de Na , 1146.

— (n-Heptadécène-1-yl-1-) (Méthoxy-2,3-) (Di-). Prép., propr., dér., 1674.

— (n-Heptadécyl-) (Hydroxy-2,3-) (Di-); Tétrahydroaccol. Prép., propr., dér., 1675.

— (n-Heptadécyl-) (Méthoxy-2,3-) (Di-). Prép., propr., dér., 1675.

— (Nitro-1,3-) (Di-). Chaleur combust., 571.

— (Nitro-1,3,5-) (Tri-). Chal. combust., 573. Prép., propr., 574.

Benzène - azo - α - naphthylacétique (Ac.). Esters éthyl., 543.

Benzoinique (Ac.). Cinét. de la neutralisation de l'ac. benzoïque anhydride par NH_3 gazeux. 1522.

— (Amino-2-) (Ac.). Spect. absorp. en sol., 1319.

— (Amino-4-) (Ac.). Spect. absorp. en sol., 1319.

— (Cyclohexyl-4-) (Ac.). Prép., propr., dér., 1411.

Benzoinique (Méthoxy-2-) (Propyl-5-) (Ald.). Synth., 467.

— (Méthoxy-2,3-) (Di-) (Ald.). Prép., propr., dér., 1673.

Benzonitrile (Amino-2-). Hydrogén. 1668.

— (Méthyl-2-) (Nitro-5-). Condens. avec ald. arom., 1182.

Benzyle - oxy - α - cyclohexylphényle. Prép., propr., dér., 1419.

Benzyle - oxy - p - cyclohexylphényle. Prép., propr., dér., 1420.

Benzylidène-méthylimine. Prép., spect. Raman, 1662.

Benzylrique (Bromo-5-) (Méthoxy-2-) (Ac.). Ethers-oxydes. 468.

— (Cyclohexyl-4-) (Ald.). Prép., propr., dér., 1414.

— (Méthoxy-2-) (Propyl-3-) (Ald.). Synth., propr., dér., 783.

— (Méthoxy-4-) (Méthyl-3-) (Ald.). Prép., propr., dér., 1300.

Benzylrique (Cyclohexyl-4-) (Ald.). Prép., propr., dér., 1413.

— (Méthoxy-4-) (Méthyl-2-) (Ald.). Prép., propr., dér., 1300.

Bibenzyle (Cyclohexyl-4,4'-) (Di-). Prép., propr., dér., 1415.

Bibliographie. La chimie du pyrolyse, 238. — Chimie des enzymes, 238. — Chimie des vitamines et hormones, 396. — La dissol., 396. — Déterm. des pds. mol., 397. — Die Methoden der experimentellen Chemotherapie, 397. — Les métaux légers, 389. — Halogènes et comp. oxygénés du Cl , 398. — Traité de chimie org., 398. — Die theorie der Komplexität und der Allotropie, 400. — Advance in the therapeutics of Antimony, 401. — Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung, 402. — Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 403, 404, 592, 743, 1131, 1462. — Spectrochemical analyses in 1938, 403. — A short manual systematic qualitative analysis by means of modern drop reactions, 587. — Traité de pharmacie chimique, 587. — Chimie des protéides, 589. — Enzymes, hormones et vitamines et rel. entre les div. subst. douées d'activité physiol., 590. — Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse, 591. — Les gaz de combat, 591. — Vitamine und Hormone und ihre technischen Darstellung, 593. — Ergebnisse der Vitamina und Hormonforschung, 593. —

- Chimie et Physiologie des protéides**, 895. — Handbuch der präparativen Chemie. II. Organischer Teil. Generalregister. VIII, über die Jahrgänge, 1930-1934 des Chemischen Zentralblattes, 1129. — Inhibition, exposé des phénomènes de catalyse nég. en sol., 1130. — Traité élémentaire de chimie de Lavoisier, 1259. — Organic chemistry, 1459. — Synth. tot. en chimie org., 1460. — Dissoc., équil., 1460. — Cholesterol content of the blood cells in man, 1461. — Physikalische chemie der Grenzflächen vorgänge, 1462. — Traité de chimie org. de Grignard, 1463. — Qualitative analyse mit hilfe von tüpfelreaktionen, 1696. — Physical constants of hydrocarbons, 1697. — Pharmacie galénique, 1697. — Chimie du bois, 1698. — Guide d'analyse organique qualitative, 1699. — Valutazione biologica dei medicamenti, 1699. — Contrôle chimique en distillerie, 1699. — Théorie et pratique du séchage industriel, 1700.
- Biphénylacétylène**. Prép., propr., dér., 1336.
- Biphényldiacétylène (Di-)**. Prép., propr., dér., 1336.
- Biphényle (Bromo-4-)**. Prép., 705. — (Cyclohexyl-4.4'-) (Di-). Prép., propr., dér., 1415.
- Biphénylène-éthane (Di-) (Bromo-2.2'.9.9'-) (Tétra-) (Nitro-7.7'-) (Di-)**. Form., 1150.
- Biphénylène-éthène (Di-) (Bromo-2.2'-) (Di-) (Nitro-7.7'-) (Di-)**. Prép., propr., dér., 1150.
- Biphényléthylène (p-Phénylbenzoyl-)**. Prép., propr., dér., 1338.
- Biphényléthynylcarbinol (Phényl-) (Di-)**. Prép., propr., dér., 1337.
- Bois**. Chimie, 1698.
- Brome**. Act. sur HgO, 791. — Act. sur les oxydes anh. des métaux de la 2^e colonne de la classification périodique, 793, 1054. — Act. sur les hydrates des métaux alcalino-terreux en sol. aq., 793. — Act. de l'oxyde de Hg, 1047. — Act. sur les hydrates des alcalino-terreux en sol. aq., 1051.
- Butane (Amino-2-)**. Prép. opt. act., 1576. — (Epoxy-1-4-). Prép., propr., dér., 1169.
- Butane-nitrile (Isopropyl-2-) (Méthyl-3-) (Phényl-2-)**. Prép., propr., dér., 1254.
- Butanone- α (Benzal-1-)**. Phénylhydrazone, 1332. — (Benzal-3-). Phénylhydrazone, 1332.
- sec-Batylamine (Di-)**. Prép., opt. act., 1576.
- n-Butyl-sec-Butylamine**. Prép., opt. act., 1576.
- Butylène-glycol-2.3**. Décomp. pyrogénée d'esters, 1145.
- Butylidène-cyclohexylimine**. Prép., spect. Raman, 1662.
- Butylidène-éthylimine**. Prép., spect. Raman, 1661.
- Butylidène-propylimine**. Prép., spect. Raman, 1661.
- Butyrique (γ -Hydroxy-) (α -Méthoxyphényl-) (Ac.)**. Prép., propr., dér., 390.
- (α -Mercapto-) (Ac.) Prép., propr., dér., 507.

C

- Cadinène**. Présence ds. Juniperus oxycedrus, 1294.
- Cadinol**. Présence ds. Juniperus oxycedrus, 1294.
- Cadmium (Azotate)**. Rech. sur nitrates doubles, 1295.
- Cadmium (Iodure)**. Etude de la const. des sol. d'après leur spect. Raman et le degré de dépolarisation des raies, 775.
- Cadmium (Perchlorate)**. Solub. ds. l'eau de ce sel et de ses hydrates, 1034.
- Cadmium (Sulfate)**. Crist. mixtes avec d'autres sulfates de la série magnésienne, 39.
- Calcium**. Act. de SO₂, 613.
- Calcium (Carbonate)**. Solub. ds. les solutions de sels ammoniacaux, 1088.
- Calcium (Hydruure)**. Act. de SO₂, 1469.
- Campholique (β -Ethylhydroxy-) (Ac.)**. Sur les diff. formes et les conditions de leurs transf., 683.
- Camphorique (β -Aldéhydo-) (Ac.)**. Act. à diff. t. des dér. magnésiens sur l'ester méthyl, 692.
- Camphorol (Hydro-) (Di-)**. Prép., propr., dér., 1385. — Déshydrat., dér., 1505.
- Camphorone**. Prép., propr., struct., 1374. — Hydrogén. et struct., 1391. — Hydrogén. en présence de métaux catal., 1485.

- (*Hydro-*) (*Di-*). Var. cis et trans, 1493. — Hydrogén. et transpos. de la cétone trans en son isomère cis, 1499.
- Capryle** (Chlorure). Réduct., 1180.
- Caprylyle** (Chlorure). Réduct., 1181.
- Carbamique** (**Thio-**) (**Di-**) (**Ac.**). Dér., 502.
- Carbamique** (**Tbione-**) (**Méthyl-**) (**Di-**) (**Ac.**). Ester méthyl., 1235.
- Carbone**. Pds. atomique, 1133.
- Carbone** (Oxyde). Oxyd. lente homogène des mél. avec H, 612.
- Carbone** (Tétraiodure). Photoxyd., 561.
- Catalyse**. Sur le méc. de la catalyse par les métaux, 34.
- Cellulose**. Dos. ds. les farines panifiables, 1301.
- Cérium**. Réactif spécif., 889. — Rech. du Ce et dos. de petites quant. au moyen de o-phénanthroline ferreuse, 1126.
- Césium** (Deutériure). Prép., propr., 91.
- Césium** (Hydruure). Prép., propr., 91.
- Césium** (Platichlorure). Dissoc., 200.
- Cétones**. Essai de détermination de la struct. des assoc. mol. ds. les cétones aliphatiques, 38. — La phototropie des semicarbazones et des phénylhydrazones des cétones éthylén., 1324.
- Cétylique** (**Alc.**). Purification, 1672. — Bromure, 1673.
- Chaleurs de formation**. Rech., 178.
- Chimie analytique**. Note sur la méth. chlorométrique de Pontius, 240.
- Chimie biologique**. Teneur des filtrats de Moog et de Cristol en azote peptidique et comp. du « double azote », 1293.
- Chimie organique**. Prép. de qqs. dér. halogénés arom. par condens. en présence de SO_4H_2 , 38. — Condens. des éthers chloro- et bromométhyliques avec des subst. arom., 770. — Condens. d'une mol. org., 932, 1008. — Réactivité de la double liaison, 1280.
- Chimie physique**. Qqs. résultats sur les sol. aq. électrolytiques, 963.
- Chlore**. Infl. humidité sur adsorp., 46.
- Chlorhydrique** (**Ac.**). Spect. Raman en sol., 1297. — Spect. IR, 1298.
- Chloropicrine**. Infl. humidité sur adsorp. par charbon actif, 46.
- Chlorures d'acides**. Act. sur carbures éthyén. en présence de Cl_2Sn , 335.
- Cholestène**. Dibromure, 1513.
- Δ^4 -Cholesténone**. Dibromure, 1516. — Dichlorure, 1517.
- Cho'esterol**. Technique du dos par oxyd. chromique, 604, 715. — Dibromure, 1515.
- Choline**. Produits d'hydrol. des esters, 647.
- Chromatographie**. Conférence, 897.
- Cidres**. Sur une maladie des cidres doux, cidres dits framboisés, 598.
- Cinnamique** (**Méthylène-dioxy-3,4-**). **Amino-6-**) (**α -Phényl-**) (**Ac.**). Prép., propr., dér., 1483.
- (**Méthylène-dioxy-3,4-**) (**Nitro-6-**) (**α -Phényl-**) (**Ac.**). Prép., propr., dér., 1482.
- l-Citronellol**. Rech., 1305.
- Cobalt**. Cobaltipéridates, 223. — Passiv. par rapport à sa réact. d'oxyd. à hte. t., 599. — Cobaltamines contenant des ac. aminés optiquement actifs, 873.
- Cobalt** (Azotate). Sur le crist. mixtes à $9\text{H}_2\text{O}$ des nitrates de Ni, Co, Zn, Mg, 600.
- Cobalt** (Trichloracétate bas.). Rech., 491.
- Colloïdes**. Sur la neutral. des hyrosols coll. α réact. acide, 274.
- Complexes**. Sur la visc., 789.
- Conférences**. Spect. Raman ds. la série des terpènes, 40. — L'union labile de O au C, 422. — Adsorp. chromatographique, 769. — Sur le rôle du groupement sulfonique en chimie tinctoriale, 789. — Adsorp. chromatographique, 897. — L'eau ds. les tissus des organismes vivants, 1142. — Produits mouillants, struct., théorie du mouillage, 1145. — Les ultrasons, leurs applications phys. et biol., 1146. — La purification des eaux par zéolithes, 1155. — Les hydrogén. directes sur le nickel, 1261. — Act. de H_2O sur les chaudières à hte p. et l'imperfection des procédés d'adoucisement classiques, 1296.
- Coprah**. Hydrogén. sélective sous p. réduite de l'huile et des ac. gras, 191. — Prép. des ald. en C_{10} , C_{11} , C_{12} à partir de l'huile, 1173.
- Corrosion**. Phénomènes observés ds. la corrosion de certains métaux par les vap., 248.
- o-Crésotique** (**Ac.**). Act. sur le thymol, 1628.
- Cristallisation**. Observ. micrograph. rel. aux cristallisations, 605.
- Crotonique** (**α -Hydroxy-**) (**Phényl-**) (**Ac.**). Prép. de l'amide, 1299.
- Cuivre**. Techniques de semimicrodos. ds. les solutions pures et ds. les milieux complexes, 41. — Paramagn. des sels cuivriques des ac. de la série grasse à chaîne linéaire,

251. — Rech. potentiom. sur le dépôt cath. du Cu en présence de sels de fer, 1100. — Electroanalyse, 1238. — Act. des monoac. org. sur leurs sels cuivriques vers 230° et la prép. des sels Cu^I des ac. gras, 1270. — Act. d'H₂O, 1278.
- Cuivre (Acétate).** Obt., 1243.
- Cuivre (Azotate).** Absorpt. du nitrate de Cu ds. le proche infra-rouge et sur les conditions de validité de la loi de Beer appliquée à ce corps, 1296.
- Cuivre (Sulfate).** Crist. mixtes avec d'autres sulfates de la série magnésienne, 39. — Prép., 1243.
- Cyanamide.** Sur qqs. réduct. par les cyanures alcalins et leurs rel. avec l'équil. cyanure-cyanamide, 183.
- Cyanures.** Réduct. par les cyanures alcalins et leurs rel. avec equil. cyanure-cyanamide, 183.
- Cyclanones.** Spect. Raman, 1282.
- Cyclogéranolène (Méthyl-).** Var. d'Escourrou, 87.
- Cycloheptanone (p-Tolyl-méthyl-)** (α.α'-Di-). Rech., 110. — Prép., propr., dér., 268.
- Cyclohexane (Phéngt-).** Synth. ds. la série, 1411.
- Cyclohexane acétique-3 (Méthyl-1-)** (Ac.). Sur l'ac. act., 1285.
- Cyclohexane-carbonique-3 (Méthyl-1-)** (Ac.). Prép., propr., dér., 608.
- Cyclohexane-carbonique-3 (Méthyl-1-)** (Ald.). Sur les stéréoisomères act., 1286.
- Cyclohexanone.** Condens. avec formol, 528. — Condens. avec paraaldéhyde, 530. — Condens. avec ald. acétique, 532.
- (Benzyl-) (α.α'-Di-). Rech., 106, 113.
- (Hexahydrobenzyl-) (α.α'-Di-). Rech., 106, 113.
- (γ-Méthyl-) (γ-Méthyl-cyclohexylidène-). Essais de prép. de stéréoisomères, 1151.
- (Méthylol-). Rech., 595.
- (p-Tolylméthyl-) (α.α'-Di-). Rech., 110. — Prép., propr., dér., 267.
- Cyclohexène.** Condens. avec dér. halogénés du benzène, 726.
- Cyclohexène-acétique-3 (Méthyl-1-)** (Ac.). Sur l'ac. act., 1285.
- Cyclohexène-1-carbonique-1 (Ac.).** Rech., 1286.
- Cyclohexène-3-carbonique-3 (Méthyl-1-)** (Ac.). Rech., 1286.
- Cyclohexène-1-one-3 (Carboxéthyl-4-6-)** (Di-) (Méthyl-1-) (Méthylol-6-). Prép., propr., dér., 1061.
- p-Cyclohexylbensyle-oxy-o-cyclohexylphényle.** Prép., propr., dér., 1420.
- p-Cyclohexylbensyle-oxy-p-cyclohexylphényle.** Prép., propr., dér., 1420.
- Cyclohexylcarbinol-3 (Méthyl-1-).** Prép., propr., dér., 608.
- Cyclopentane-carbonique-3 (Méthyl-1-)** (Ac.). Prép., propr., dér., 607.
- Cyclopentanol (Méthyl-3-).** Sur les var. l et d + l, cis et trans, 1353.
- Cyclopentanol-1-carbonique-1 (Méthyl-3-)** (Ac.). Ac. cis et trans (d + l), 1283.
- Cyclopentanone (α'-Benzyl-) (α-Méthyl-).** Essais de prép., propr., 270.
- (Benzyl-) (α.α'-Di-). Rech., 109, 132.
- (Hexahydrobenzyl-) (α.α'-Di-). Rech., 109, 132.
- (Méthyl-3-). Prép., propr., dér., 1354.
- (Méthyl-) (α.α'-Di-). Essais de prép., 272.
- (Méthylol-). Rech., 595.
- (p-Tolylméthyl-) (α.α'-Di-). Rech. 110, 265.
- Cyclopentylcarbinol-3 (Méthyl-1-).** Prép., propr., dér., 607.
- Cystéinase.** Existence, ferment d'adaptation, 476. — Spécificité opt., 1304.
- Cystéine.** Réact. avec formol, 1223. — Dégrad. anaérobie par B. Coll, 1304.
- (+)-Cystéine.** Dégrad. anaérobie par B. Coli, 1153.

D

- Densités.** Etudes sur les dens. des comp. org. liq. 957.
- Diastases.** Chimie, 238.
- Diazonium (Sels).** Absorp. ultraviolet, 1319.
- Diglycolique (Ac.).** Sur l'obt. de certains esters, 606.
- Diliturasolique (Ac.).** Sels, 1074.
- Dioxan.** Spect. absorp., 1573.
- Distillerie.** Contrôle chim., 1699.
- Dysprosium.** Dos. ds. un fractionnement de terres yttriques à l'aide de la radioactivité artificielle, 465, 718.

E

- Eau.** Act. sur Mg, 458. — L'eau ds. les tissus des organismes vivants, 1142. — Act. sur Na, Cu, Hg, 1278.

Eau de mer. Sur la quantité de Zn, 697.

Eau mercurialisée. Rech., 1287.

Eaux-de-vie. Réact. pour la rech. d'acroléine ds. les eaux-de-vie de cidre et de poiré anorm., 598.

Eaux. Application de l'échange d'ions, 455. — Dos. colorim. des nitrates, 518. — Purification par zéolithes, 1155. — Act. de l'eau sur les chaudières à hte p. et l'imperfection des procédés d'adoucissement classiques, 1296.

Electrode à goutte de mercure. Nouv. dispositif, 817.

Éléments chimiques. Sur la classification et la correspondance des éléments chimiques et de leurs comp., 677. — Du nb. atom. et des qqs. propr., phys. des éléments, 794. — Pds. atom. des éléments nat. et leurs isotopes, 1429.

Enzymes. Enzymes, hormones et vitamines..., 590.

Essence de vetiver. Cétones, 740.

Ethane (Bromo-2-) (o-Cyclohexylphénoxy-1-). Prép., propr., dér., 1417.

— (Bromo-2-) (p-Cyclohexylphénoxy-1-). Prép., propr., dér., 1417.

— (Bromo-1,2-) (Di-) (Chloro-1-). Spect. Raman, 846.

— (Chloro-2-) (o-Cyclohexylphénoxy-1-). Prép., propr., dér., 1417.

— (o-Cyclohexylphénoxy-1-)(Iodo-2-). Prép., propr., dér., 1418.

— (o-Cyclohexylphénoxy-1-2-)(Di-). Prép., propr., dér., 1418.

— (p-Cyclohexylphénoxy-1-)(Iodo-2-). Prép., propr., dér., 1418.

— (p-Cyclohexylphénoxy-1-2-)(Di-). Prép., propr., dér., 1418.

Ethylène (Benzoyl-) (Biphényl-) (Di-). Prép., propr., dér., 707.

— (Bromo-1-) (Chloro-1-). Spect. Raman, 847.

— (Elhoxy-). Spect. Raman, 847.

Ethyléniques (Composés). Etude sur l'effet Raman, 841.

Ethylidène-cyclohexylimine. Prép., spect. Raman, 1661.

Ethynyl-carbinol (Biphényl-) (Di-) (Phényl-). Prép., propr., dér., 705.

Europium. Pds. atom., 1137.

F

Farine. Dos. des graisses, 620. — Dos. de la cellulose ds. les farines panifiables, 1301.

Fer. Prép. d'un fer satif, 218. — Solub. ds. FeO stable, 776. — Pot. cath., 778. — Sur fer act., 1150.

Fer (Carbure). Act. de NO₂H, 1420.

Fluor. Pds. atom., 1134.

Fluorénone (Bromo-2-) (Nitro-7-). Form., 1150.

— (Bromo-3-6-) (Di-). Prép., 602.

Fluorescéine. Décolor., 548.

Fondation Le Bel. Rapport, 943.

Formique (Thione-) (Chloro-) (Ac.). Ester méthyl, 1236.

Formique (Ald.). Condens. avec cyclohexanone, 528. — Réact. avec cystéine, 1223.

Furan. Condens. de comp. furaniques, 70.

— (Hydro-) (Tétra-). Dér. alcoylés, 332.

α-Furan-carbonique (Ac.). Anilides, 1343.

G

Gas de combat. Livre, 591.

Géraniol. Transf. en méthylgéraniolène, 84.

Géraniolène (Méthyl-). Etude chim. et spect., 83. — Cyclisation, 86.

— Rech., pyrolyse, 882.

Glucinium. Etude comparative de l'oxyd. de Gl et Ni à hte. t., 664.

Glucinium - Potassium (Séléniate). Rech., 1285.

Glutarique (Araboltriméthoxy-) (Ac.). Bis-(méthylamide), 359.

— (α-Céto-) (Ac.). Condens. avec l'ac. isatique, 1162.

— (β-Céto-) (Ac.). Condens. avec l'ac. isatique, 1161.

Glutathion. Réact. avec ald. et cétones, 1227.

Glycidique (β-Hexyl-) (β-Méthyl-) (Ac.). Ester, dér., 1620.

Gomme arabique. Etude physicochim. de l'act. de l'aie. sur les sol., 316.

Graisses. Dos. ds. la farine et le pain, 620.

H

Hémoglobine. Réversibilité de la coag. par la chaleur, 41.

Heptacène. Synth. d'hydrocarbures nouv. dér., 930.

Heptylidène - propylimine. Prép., spect. Raman, 1661.

Hétéropropane (Oxa-2-) (Bromo-1-). Condens. sur les ray. arom., 1025.
— (*Chloro-1-*). Condens. sur les noyaux arom., 1025.

Hexacène. Synth. d'hydrocarbures nouv. dér., 930. — Etudes ds. la série de l'hexacène lin., 1112.

n-Hexadécylcarbinol (Diméthoxy-2, 3-phényl-). Prép., propr., dér., 1673.

Hexane (Epoxy-1.4-). Prép., propr., dér., 1170.

— (*Epoxy-1.5-*). Prép., propr., dér., 1167.

Hexane-diol-1.4. Diacétate, 1170.

Hexane-diol-1.5. Diacétate, 1168.

Hexane-nitrile (Butyl-2-) (Phényl-3-). Prép., propr., dér., 1253.

Hexanol-4-oïque (Méthyl-4-) (Méthylamino-5-) (Ac.). Méthylamide, 1623.

Hexanone-2 (Isopropyl-3-). Prép., propr., dér., 351.

Hexanone-3 (Chloro-5-) (Méthyl-4.5-) (Di-). Prép., propr., dér., 347.

— (*Chloro-5-*) (Méthyl-2.4.5-) (*Tri-*). Prép., propr., dér., 349.

— (*Méthyl-4.5-*) (Di-). Prép., propr., dér., 349.

— (*Méthyl-2.5.4-*) (*Tri-*). Prép., propr., dér., 350.

— (*Méthyl-2.2'.4.5-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 351.

Hexène-3-ol-1. Acétate, 1170.

Hexène-4-ol-1. Acétate, dér., 1167, 1170.

Hexène-4-one-3 (Méthyl-5-). Prép., propr., dér., 343.

— (*Méthyl-4.5-*) (Di-). Prép., propr., dér., 347.

Hexène-5-one-3 (Méthyl-4.5-) (Di-). Prép., propr., dér., 347.

Hormones. Chimie, 396. — Vitamine und Hormone und ihre Darstellung, 402. — Enzymes, hormones et vitamines..., 590.

Hydrazine (β-Hydroxybutyl-) (N-β-Méthyl-). Prép., propr., dér., 711.

— (*N-β-Hydroxy-éthyl-*). Prép., propr., dér., 709.

— (*β-Hydroxyéthyl-*) (*N-β-Phényl-*). Prép., propr., dér., 711.

— (*β-Hydroxypropyl-*) (*N-α-Phényl-*). Prép., propr., dér., 713.

— (*β-Hydroxypropyl-*) (*B-β-Phényl-*). Prép., propr., dér., 712.

Hydrazinium (Azotate). Dos., 1588.

Hydrazinium (Chlorhydrate). Dos., 1587.

Hydrocarbures. Act. des chlorures d'ac. org. sur hydrocarbures éthylén. en présence de Cl, Sn, 335. — Prép. des carbures aliphatiques mono-1-nitrés, 774. — Etude de l'inflamm. spontanée des mél.

bin., 1468. — *Cles. phys.*, 1667.

Hydrogénation. Contribution à l'étude de la catalyse d'hydrogénation par les métaux divalents et de son méc., 322. — Hydrogén. directes sur Ni, 1261.

Hydrogène. Oxyd. lente homogène des mél. d'H et CO, 612. — Sur le syst. Pd-H., 776.

Hydroquinone. Fus. avec dér. acétone, 256.

Hypochloreux (Ac.). Tena. vap. des sol. à 1° et 20° C., 1143, 1367.

Iminax. Fréq. raman caract. de la double liaison, 602. — Fréquence caractéristique de la double liaison, 1657. — Prép., 1660.

Indandione (Acétyl-2-) (Phényl-2-). Act. de l'alcoolate de Na, 499.

— (*Benzyl-2-*) (*Phényl-3-*). Act. de l'alcoolate de Na, 500.

Indandione-1.3-yl-2-acétique (Méthyl-2-). (Ac.) Act. de l'alcoolate de Na sur l'ester éthyl., 494. — Act. de l'alcoolate de Na sur l'ester méthyl., 497.

Indicateurs. Nouv. indicateurs d'oxydo-réduction, 970. — La diméthylglyoxime ferreuse indicateur d'oxyde-réduction ds. la titrimétrie ds. bydrasulfites au moyen du ferricyanure, 977.

Insuline. Sel de Ni, 775, 1042.

Iodique (Ac.). Iodates et anh. iodique, 605.

Iodique (Anh.). Form. par photoxyd. d'iodures org., 33.

Iodoforme. Photoxyd., 561.

Ions. Chal. de form. et d'hydrat., 382.

Isatique (Ac.). Condens. avec l'ac. acétone-dicarbonique, 1161. — Condens. avec. ac. α-cétoglutarique, 1162.

Isoxazole-indole-indigo (β-Naphthyl-). Prép., propr., dér., 544.

Isoxazolone (β-Naphthyl-). Prép., propr., dér., 544.

Juniperus oxycedrus. Cadinène et cadniol, 1294.

Jufa. Act. de l'aniline et des homologues, 1220.

L

Laccol. Comp. 1579.
Lauryle (Chlorure). Réduct., 1177.
Leucine. Dos. spécif., 611.
Lin. Struct. et gonflement de la fibre, 779.
Linolol. Transf. en méthylgéraniolène 84.
Lithium (Oxyde). Prép., 235.
Lithium (Peroxyde). Prép., 235.
Lithium (Phosphures). Rech., 33.
Lithium (Platichlorure). Dissoc., 200.
Lutécium. Pds. atom., 1139.

M

Magnésium (Organo-) (Composés).
 Act. sur pulégone, 474. — Act. à diff. t. sur l'ester méthyl. de l'ac. β -aldéhydo-camphorique, 692. — Prép. des alc. prim., 990. — Act. sur la pulégone, 1067.
Magnésium. Act. de H_2O , 458. — Etude par ray. X du revenu des sol. solides Al-Mg, 778.
Magnésium (Azotate). Sur les crist. mixtes de nitrates de Ni, Co, Zn et Mg, 600. — Rech. sur les nitrates doubles, 1295.
Malonide (α -Hydrazo-) Prép., propr., dér., 1072.
Malonique (Ac.). Dihydraside, 1072.
Manganèse (Oxydes). Prép. de MaO , par oxyd. par les persulfates. Propr. adsorbantes et const. du bioxyde, 603.
Manganèse (Sulfate). Sur qqs. propr. du sulfate de $MnIII$, 594, 1452.
Manganèse - Ammonium (Sulfate). Double décomp. de l'hydrate à 6 H_2O avec SO_4Ni , 7 H_2O , 79.
Médicaments. Valutazione biologica dei medicamenti, 1699.
Mercure. Dos. de très faibles quant. par électrol. et spect., 596.
 Act. de qqs. sulfochlorures, 1145. — Réact. avec I et S à l'état solide, 1249. — Act. de H_2O , 1278. — Microdos. par électrol. et spect., 1401.
Mercuré (Oxydes). Act. de Br sur HgO , 791. — Act. du Br., 1047.
Méthyle (Oxyde). Etude chim. et spect., 1215.
Métaux. Act. des vap., 1549.
Méthylène (Iodure). Photocycl., 551.
Méthylisobutylamine (α -Pipéridine-). Prép., propr., dér., 1328.

Molybdène. Obi. chim., 1236. — Sur une méthode de dos. de très petites quant. de Mo, applicable aux milieux biol., 1676.

Molybdique (Ac.). Etude conduct. de la neutral. et du déplacement de MoO_3 , et de la précipit. du molybdate de Pb, 174.

Mouillage. Théorie, 1145.

Myrcène (Hydro-) (Di-). Cyclisation, 85.

Myristyle (Chlorure). Réduct., 1180.

N

Naphtacène (Biphényl-2.11-) (Bis-) (Phényl-2.6.10.12-) (Tétra-). Prép., propr., dér., 594. — Synth. de ce corps et de son photoxyde, 702.

— (Biphényl-10.12-) (Bis-) (Phényl-2.11-) (Di-). Prép., propr., dér., 1337. — Spect. d'absorp., 1338.

Naphtalène. Rech. sur la nitration des dér. sulfonés, 280, 289. — Hydrogén. de la série, 1147.

— (Bromométhyl-2-). Prép., propr., dér., 538.

— (Carbométhoxy-3-) (Hydroxy-1.4-) (Di-) (Méthyl-2-). Prép., propr., dér., 495.

— (Carbométhoxy-2-) (Hydroxy-1.4-) (Di-) (Méthyl-2-). Prép., propr., dér., 497.

— (Chlorométhyl-1-). Prép., propr., dér., 538.

— (Chlorométhyl-2-). Prép., propr., dér., 538.

N.D. β -Naphtazol. Sur un nouv. indicateur fluorescent sensible, 787.

Naphtoquinone-1.4 (Carbométhoxy-3-) (Méthyl-2-). Prép., propr., dér., 495.

— (Carbométhoxy-3-) (Di-) (Méthyl-2-), Prép., propr., dér., 495.

— (Carbométhoxy-3-). (Méthyl-2-) Prép., propr., dér., 498.

— (Méthyl-2-) (Hydroxy-3-). Prép., propr., dér., 496.

α -Naphtéique (Ac.). Sur qqs. dér., 533.

β -Naphtéique (Ac.). Sur qqs. dér., 533.

α -Naphtoylacétanilide. Prép., propr., dér., 542.

Naphtoylacétique (Ac.). Dér., 539.

β -Naphtoylacétique (Ac.). Ester éthyl., 543.

— (Isonitroso-) (Ac.). Ester éthyl., ac., 546.

α -Naphteyhaminoacétique (Ac.). Ester éthyl., 543.

- α -Naphtylloxazolone.** Prép., propr., dér., 542.
- Naphtylméthylcétone** (*Anisylidène*-). Prép., propr., dér., 1331.
- (*Benzylidène*-). Prép., propr., dér., 1330.
- (*Pipéronylidène*-). Prép., propr., dér., 1332.
- Narcotine.** Reineckate et silicotungstate, 1582.
- Néodyme.** Pds. atom., 1136.
- Neutralisation.** Etude thermom., 1143.
- Nickel.** Le nickel de Raney, agent de désulfuration, 34. — Qqs. remarques sur amalgames, 251. 864. — Dos. de très faibles quant. par électrol. et spect., 596, 1401. — Etude comparative de l'oxyd. du Gi et Ni à hte t., 664. — Hydrogén. directes sur Ni , 1261.
- Nickel** (Azotate). Sur les crist. mixtes à $9\text{H}_2\text{O}$ des nitrates de Ni , Co , Zn et Mg , 600.
- Nickel** (Sulfate). Double décomp. de l'hydrate à $7\text{H}_2\text{O}$ avec $(\text{SO}_4)_2\text{Am}$, Mn . $6\text{H}_2\text{O}$, 79.
- Ninhydrine.** Spect. absorp., 1566.
- Niobium** (Chlorures). Rech., 830.
- Niobium** (Tétroxyde). Rech., 823.
- Nitropipéridide.** Prép., propr., dér., 1507.
- Nomenclature.** Essai de nomenclature des comp. hétéroacycliques et hétérocycliques, 581.
- Nonane** (*Epoxy-1.4*-). Prép., propr., dér., 1171.
- (*Epoxy-1.5*-). Prép., propr., dér., 1169.
- Notice biographique.** Vie et travaux de Senderens, 1. — Vie et travaux de G. Urbain, 245, 745. — Notice nécrologique, 1276. Notice nécrologique, 1280.

O

- Octane** (*Epoxy-1.4*-). Prép., propr., dér., 1170.
- (*Epoxy-1.5*-). Prép., propr., dér., 1168.
- Octane-diol-1.4.** Diacétate, 1171.
- Octane-diol-1.5.** Diacétate, 1169.
- Octène-3-ol-1.** Acétate, 1170.
- Octène-4-ol-1.** Acétate, 1168, 1170.
- Octène-5-ol-1.** Acétate, 1168.
- Organismes vivants.** L'eau de leurs tissus, 1142.
- Os.** Contribution à l'étude des os en cours de fossilisation, déterm. de leur âge, 1011.
- Oxalique** (Ac.). Form. d'oxamide par oxyd. de l'ac. dihydroascorbique en sol. ammoniacale en présence d' H_2O_2 , 392.

- Oximes.** Vit. de form. en présence de tampons, 949. — Spect. Raman, 1230.
- Oxydation.** Autoxyd. des comp. sulfurés org., 1270.
- Oxydo-réductions.** Nouv. indicateurs, 970. — La diméthylglyoxime ferreuse indicateur d'oxydo-réduction ds. la titrimétrie des hydro-sulfites au moyen du ferricyanure, 977.
- Ozone.** Courbe caract. En + f(ph) de l'ozone, 604.

P

- Pain.** Dos. ds. les graisses, 620.
- Palladium.** Sur le syst. Pd . H_2 , 776.
- Paraldéhyde.** Condens. avec cyclohexanone, 530.
- Pélargonique** (α -Mercapto-) (Ac.). Prép., propr., dér., 507.
- Pentacène.** Act. du S, 1124.
- (*Hydro*-) (*Di*-). Act. du S, 1124.
- Pentadiène** (*Méthyl*-). Etude, 1210.
- Pentadiyne-1.4-ol-3.** Prép., propr., dér., 947.
- Pentane.** Oxyd., 254.
- (*Epoxy-1.4*-) (*Phényl-5*-). Prép., propr., dér., 1172.
- (*Epoxy-1.5*-). Prép., propr., dér., 1167.
- (*Epoxy-1.5*-) (*Phényl-5*-). Prép., propr., dér., 1169.
- Pentane-diol-1.4** (*Phényl-5*-). Diacétate, 1172.
- Pentane-diol-2.4** (*Méthyl-2*-). Etude, déshydrat., 597. — Prép., propr. chim. et spect. de ce corps et de ses produits de déshydrat., 1208.
- Pentanone-2** (*Benzal-1*-). Phénylhydrazone, 1333.
- (*Benzal-3*-). Phénylhydrazone, 1333.
- (*Chloro-4*-) (*Méthyl-3.4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 344.
- (*Chloro-4*-) (*Méthyl-3.3'.4*-) (*Tri*-). Prép., 339, 352.
- (*Méthyl-3.4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 346.
- (*Méthyl-3.3'.4*-) (*Tri*-). Prép., propr., dér., 353.
- Pentène-2-ol-4** (*Méthyl-4*-). Déshydrat., 1219.
- Pentène-3-one-2** (*Méthyl- α .4*-) (*Di*-). Prép., propr., dér., 345.
- Pentène-4-one-2** (*Méthyl-3.3'.4*-) (*Tri*-). Prép., 339, 353.
- Peptides.** Const. II. Spect. Raman et struct. des amides, 1466. — Rech. sur la const., 1629.
- Pharmacie chimique.** Traité, 587.
- Pharmacie galénique.** Livre, 1697.
- Phénanthrène** (*Méthoxy-2.3*-) (*Di*-). Form., 1484.

- (*Méthylènedioxy-2-3-*). Synth., propr., dér., 1479, 1484.
- Phénanthrène-carbonique-9** (*Méthylènedioxy-2-3-*). (Ac.). Prép., propr., dér., 1483.
- Phénanthrène-quinone** (*Bromo-3.6-*) (*Di-*). Const., 602.
- Phénols**. Benzoylation, 776.
- Phénylacétique** (*Cyclohexyl-4-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 1415.
- Phényglyoxal**. Prép. de l'hydrate, 986.
- Phénylhydrazides**. Absorp. u.-v., 1599.
- Phénylhydrazine** (α -*Acidyl-*). Spect. absorp., 1603.
- (β -*Acidyl-*). Spect. absorp., 1603.
- (β -*Acidyl-*) (β -*Alcoyl-*). Spect. absorp., 1603.
- (*Acidyl-*) (α . β -*Di-*). Spect. absorp., 1603.
- (*Acidyl-*) (*Tri-*). Spect. absorp., 1604.
- Phénylhydrazones**. Vit. de form., 954.
- Phosgène**. Infl. humidité sur adsorp., 46.
- Phosphatases**. Var. des globules rouges, 40.
- Phosphonitrile**. Synth. du radical et sa polyméris. en (PN)_u, 457.
- Phosphore**. Pds. atom., 1135.
- Phosphorique** (*Thioae-*) (Ac.). Ester éthyl., 1235.
- Photographie**. Obt. d'images pos. et nég. de toutes couleurs à partir d'images gélatino-bromures, appl. à la peinture, 1153.
- Pipérylène-glyccls**. Déshydrat. catal., 772.
- Platine**. Activité opt. et config. des ions Pt IV-triéthylène-diamine, 1258. — Chlorur. de qqs. métaux de la famille du Pt par les vapeurs de ClAm en prés. d'oxygène, 1471.
- Plomb**. Dos. de très faibles quant. par électrol. et spect., 596. — Pds. atom., 1139. — Microdos. par électrol. et spect., 1401.
- Plomb** (Molybdate). Etude conduct. de la précipit., 174.
- Plomb** (Oxydes). Polymorphisme, 614.
- Poids atomiques**. 9^e Rapport de la commission, 1133.
- Polymérisation**. Polyméris. des combin. org. à fonct. nitrile, 1144.
- Potassium** (Azotate). Var. de comp. de l'eutectique glace + nitrate de K par add. d'électrol., 600, 890.
- Potassium** (Azoture). Dos., 1595.
- Potassinm** (Deutériure). Prép., propr., 91.
- Potassium** (Hydruure). Prép., propr., 91.
- Potassium** (Isocyanate). Dos., 1596.
- Potassium** (Permanganate). Act. des sulfures sur des sol. très diluées, 1191. — Act. des oxydes sur les sol. diluées, 1425.
- Potassium** (Polyiodures). Rech. à l'état solide ds. sol. hydro-alc., 252, 849.
- Potassium** (Séléniate). Dos., 1593.
- Propane** (*Chloro-1-*) (*p-Bromophényl-2-*). Prép., propr., dér., 735.
- (*Chloro-1-*) (*p-Chlorophényl-2-*). Prép., propr., dér., 734.
- Propane-nitrile** (*Benzyl-2-*) (*Phényl-2-3-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1254.
- Propanone-1** (*Chloro-2-*) (*Phényl-1-*). Spect. Raman, 1151.
- Propanone-2** (*Chloro-1-*) (*Phényl-1-*). Spect. Raman, 1151.
- Propène-1** (*Bromo-2-*). Spect. Raman, 846.
- (*Bromo-1.3-*) (*Di-*). Spect. Raman, 846.
- (*Chloro-1.3-*) (*Di-*). Spect. Raman, 846.
- (*Chloro-2.3-*) (*Di-*). Spect. Raman, 846.
- (*Elhoxy-1-*). Spect. Raman, 848.
- (*Elhoxy-2-*). Spect. Raman, 848.
- Propylidène-allylimine**. Prép., spect. Raman, 1662.
- Propylidène-éthylimine**. Prép., spect. Raman, 1661.
- Propylidène-méthylimine**. Prép., spect. Raman, 1660.
- Protéides**. Chimie, 589.
- Pulégénone**. Prép., propr., struct., 1374. — Hydrogén., struct., 1391. — Hydrogén. en présence de métaux, 1485.
- Pulégone**. Prod. d'oxyd. par SeO₂, 183. — Act. des magnésiens, 474. — Act. des magnésiens, 1067.
- Pyran** (*Hydro-*) (*Tétra-*). Dér. alcoylés, 333.
- (*H dro-*) (*Tétra-*) (*Acétyl-*) (β - β' -*Di-*) (*Carboxéthyl-*) (β - β' -*Di-*). Prép., propr., dér., 1061.
- Pyrazolidine** (*Céto-*) (*Di-*). Sur le nouv. groupe dér., 1069.
- Pyrazoline** (*Méthoxyphényl-5-*) (β -*Naphyl-3-*) (*Phényl-1-*). Prép., propr., dér., 1331.
- (β -*Naphyl-3-*) (*Phényl-1.5-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1330.
- Pyraoline-5** (α -*Naphyl-3-*). Prép., propr., dér., 542. — Color. dér., 546.
- (β -*Naphyl-3-*). Prép., propr., dér., 545. — Color. dér., 546.
- (β -*Naphyl-3-*) (*Phényl-1-*). Prép., propr., dér., 545.

Pyrimidine (Amino-4-) (Cyano-6-) (Ethyl-2-). Hydrogèn., 1665.
 — (Amino-4-) (Méthylol-6-) (Ethyl-2-). Prép., propr., dér., 1667.
 — (Hydroxy-) (Di-) (Amino-). Spect. absorp., 1574, 1575.
Pyridine (Amino-2-) (Sulfo-5-). Prép., propr., dér., 736.
Pyridine-5-sulfonyl-2-amino-pyridine (Amino-2-). Prép., propr., dér., 738.
 — (Chloro-2-). Prép., propr., dér., 738.
Pyridine-5-sulfonyl-benzylamide (Amido-2-). Prép., propr., dér., 739.
 — (Chloro-2-). Prép., propr., dér., 738.
Pyridones. Sur qqs. α -pyridones N-subst. et les propr. du noyau α -pyridénique, 1271.
Pyrocacétine. Fus. avec dér. de l'acétone, 256.
Pyrrole. Sur la chimie, 238.
Pyruvique (Ac.). Ferment. propioïque, 475.

Q

Quartz. Identification et dos. par analyse therm. différentielle, 249.
Quinaldine-dicarbonique (Benzal-). (Ac.). Prép., propr., dér., 1160.
Quinoléine (Benzo 7-8-) (Méthyl-2-). Prép., propr., dér., 514.
Quinoléine-carbonique-4 (Benzo-7.8-) (Méthyl-2-) (Ac.). Prép., propr., dér., 510.
 — (Trichlorométhyl-2-) (Ac.). Prép., propr., dér., 515, 516.
 — (Triéthanoxy-méthyl-2-) (Ac.). Prép., propr., dér., 517.
Quinoléine-dicarbonique-2.4 (Benzo-7.8-) (Ac.). Prép., propr., dér., 517.
Quinoléine-tricarbonique (Ac.). Prép., propr., dér., 1160.

R

Radioactivité artificielle. Emploi ds. dos. de Dy ds. terres rares, 465.
Raisins. Ac. ascorbique et pouv. rot. des jus, 472.
Réactions entre solides. Rech., 866.
Reinecke (Sel). Emploi en chimie anal. et toxicologie, 786. — Rech. et dos. des bases org. azotées et des alcaloïdes au moyen du sel de Reinecke, 998.

Résorcine. Fus. avec dér. acétone, 256.
Rosmeria sulfata. Alcaloïdes, 811, 1479.
Rosmérine. Prép., propr., dér., 811. — Const., 1479.
Rubidium. Pds. atom., 1135.
Rubidium (Deutériure). Prép., propr., 91.
Rubidium (Hydruure). Prép., propr., 91.
Ruthénium. Pds. atom. 1136.

S

Saccharose. Etude sur la vit. de cristallia., 1196.
Salicylique (Thymyl-) (Ac.). Prép., 1627.
Salvola Richteri. Alcaloïdes, 144.
Salvolidine. Prép., propr., dér., 144.
Sang. Phosphatases des globules rouges, 40. — Sur la nature de l'hexose fermentescible du sang, 43. — Teneur du sérum en ac. diaminés et en polypeptides, 608. — Existence ds. le sang d'une eau « non solvante », 610. — Dos. des ac. cétoniques et de la vitamine C, 1148. — Nouv. technique pour la mise en évidence de « l'eau non solvante », 1288.
Saponine. Tens. supf. des sol., 804.
Séchage. Théorie et pratique du séchage industriel, 1700.
Sélénique (Ac.). Act. sur réactif à la diphenylamine, 1284. — Solub. de qqs. sélénates, 1298.
Sunicarbazones. Vit. de ferm., 954.
Sulfique (Ac.). Electrol. des sulfates alcalins et alcalino-terreux fondus, 209.
Société chimique de France. Assemblée générale, élections, 460. — Rapport financier de 1938, 933. — Activité du bulletin, 942. — Assemblée annuelle, 1271.
Sodium. Act. de H₂O, 1278.
Sodium (Deutériure). Prép., propr., 91.
Sodium (Hydruure). Prép., propr., 91.
Sodium (Monochloracétate). Hydrol. double, 253.
Sol. Etude de la détermination des bases déplaçables, 149, 160. — Contribution à l'étude. De la nécessité de préciser ce que l'on appelle « argile », 979.
Spectres Raman. Fréq. caract. de la liaison éthylienne, 601.
Stéarique (α -Mercapto-) (Ac.). Prép., propr., dér., 507.

Sterols. Hydrogén. catal. de qqs. dér. 5.6-dibromés du groupe, 1510.

Stilbène (*Amino-2-*) (*Nitro-4-*). Prép., propr., dér., 1186.

— (*Amino-2-*) (*Nitro-2.4-*) (*Di-*). Prép., propr., dér., 1185.

— (*Cyano-2-*) (*Nitro-4-*). Prép., propr., dér., 1186.

Strontium (Oxydes). Rech. sur SrO_2 , 1152.

Structure moléculaire. Condens. d'une mol. org., 932, 1008.

Styrolène (α -*Chloro-*) (*Méthoxy-4-*). Fix. de O, 782.

— (α -*Chlorométhoxy-*). Prép., 781.

— (β -*Chlorométhoxy-*). Prép., 781.

Succinique (*Méthoxy-*) (*Di-*) (Ac.). Bis- (méthylamide), 359.

Sulfochlorures. Act. sur Hg., 1145.

Sulfocyanogène Act. sur amiaes, 470. — Act. sur NH_3 , 780.

Sulfures. Dos. par le ferricyanure de K. — I, par potentiométrie; II, au moyen de la diméthylglyoxime ferreuse, indicateur d'oxydoréduction, 1447.

Sulfureux (Anh.). Act. sur Ca, 613.

— Act. sur Ba, 791. — Sur les esters sulfureux et les chlorosulfites, 1255. — Act. sur hydruure de Ca, 1469.

Surtension électrolytique. Rech., 476.

Synthèses asymétriques. Essais, 983.

T

Tabac. Etude comparative des méthodes employées pour le dos. de N. ds. le tabac, 167.

α -*d*-**Taratosé.** Struct., 354.

— (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 359.

α -*d*-**Taratoside** (*Acétyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., 358.

— (*Acétyl-*) (*Penla-*). Prép., propr., dér., 357.

Taratoside (α -*d*-*Méthyl-*). Prép., propr., dér., 357.

— (α -*d*-*Méthyl-*) (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 358.

— (β -*d*-*Méthyl-*) (*Méthyl-*) (*Tétra-*). Prép., propr., dér., 359.

Tinture. Sur le rôle du groupement sulfonique en chimie tinctoriale, 789.

Tellurique (Ac.). Sur les tellurates insolubles, 672.

Tension superficielle. Simplification de la méth. de mesure, 790. — Note complémentaire sur la mé-

thode simplifiée du dosage de la tens. surf. avec un même capillaire, 1304.

Terpènes. Spect. Raman, 40. — Etudes spect. et chim. — V. Carbures dér., des alc. aliphatiques, 83. — Synth. ds. le domaine en partant de l'acétylène, 1347.

Torres rares. Dos. de Dy., 465. — Rech. par luminescence, 1270.

Thermomètres. Thermomètres à projection et à la lecture directe de sensibilités div. jusqu'au $1/50^\circ$ de degré, 838.

Thionyle (Chlorure). Prép. à l'état pur, 579.

Thorium (Azotate). Act. de l'ac. arsénique sur le nitrate de Th en sol., 1291. — Act. de PO_4H_3 , 1292.

Thorium (Chlorure). Act. de PO_4H_3 , 1292.

Tissus. L'eau ds. les tissus des organismes vivants, 1142.

Toluène (*Bromo-5-*) (α -*Chloro-*) (*Méthoxy-2-*). Act. du Mg, 1302.

— (*Nitro-2-4-*) (*Di-*). Chal. combust., 572.

— (*Nitro-2-6-*) (*Di-*). Chal. combust., 572.

— *Nitro-2.4.6-*) (*Tri-*). Chal. combust., 573. Prép., propr., 575.

o-**Toluidine** (*N-Méthyl-*). Spect. d'absorp. en sol., 1319.

p-**Toluidine.** Spect. d'absorp. 1312.

p-**Toluquinoléine.** Hydrogén. catal. sous *p*-réduite, 43.

Tropanol. Silicotungstates et dér., 932, 1077.

U

Ultra-sons. Applications phys. et biol., 1146.

Undécylique (α -*Mercapto-*) (Ac.). Prép., propr., dér., 507.

Uramil (*Amino-*). Spect. absorp., 1574, 1575.

Uramilazole. Sel sodique, 1074.

Urazolique (**Thione-**) (Ac.). Sel sodique, 1074.

Urée (*Alloxanyl-*). Spect. absorp. 1568 à 1571.

— (*Alloxanyl-*) (*Méthyl-*). Spect. absorp., 1568 à 1571.

— (*Alloxanyl-*) (*Méthyl-*) (*Di-*). Spect. absorp., 1568 à 1571.

— *Alloxanyl-*) (*Phényl-*). Spect. absorp., 1568 à 1571.

— (*Cyanacétyl-*). Spect. absorp., 1574, 1575.

— (*Ninhydril*-). Spect. absorp., 1566.
 — (*Ninhydril*-) (*Méthyl*-). Spect. absorp., 1566.
 — (*Ninhydril*-) (*Phényl*-). Spect. absorp., 1566.
 — (*Phényl*-). Spect. absorp., 1572.
Urédazohque (Ac.). Sel de K, 1076.
Urédazolique (*Pseudo*-) (Ac.). Sel de K, 1075. — Acide, 1076.
Uriqae (*Pseudo*-) (Ac.). Spect. absorp., 1574, 1575.

V

Valine. Dos. spécif., 611.
Verre. Sur une attaque par points, 605. — Trempe des verres borosodiques, 1056, 1279. — Trempe des comp. vitreux, 1466.
Vins. Azote aminé et amidé ds. les vins de Bordeaux, 784. — Dos. iodométrique de l'acidité, 1127. — Pot. redox., 1289. — Essai polarim., 1290. — Spect. de fluorescence, 1290. — Dos. iodom. de l'acidité, 1295.
Violurazolique (Ac.). Sels, 1073.
Vitamine C. — Dos. ds. le sang, 1148.
Vitamines. Chimie, 396. — Vitamine und Hormone und ihre technische darstellung, 402. — Enzymes, hormones et vitamines, 590.

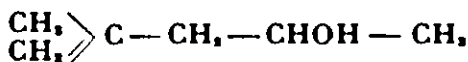
X

Xanthone (*Isopropyl*-4-) (*Méthyl*-1-). Prép., 1626.
Xanthidrol (*Isopropyl*-4-) (*Méthyl*-1-). Prép., 1628.
m-Xylène (*Nitro*-2.4-) (*Di*-). Prép., propr., 573. — Chal. combust., 573.
 — (*Nitro*-4.6-) (*Di*-). Chal. combust., 573. — Prép., propr., 574.
 — (*Nitro*-2.4.6-) (*Tri*-). Chal. combust., 573. — Prép., propr., 575.

Z

Zinc. Corrosion. Act. de l'eau distillée, 368, 374. — Dos. de très faibles quant. par électrol. et spect. 596. — Sur la quant. contenue ds. l'eau de mer, 697. — Microdos. par électrol. et spect., 1401.
Zinc (Azotate). Sur les crist. mixtes à 9H₂O des nitrates de Ni, Co, Zn, Mg, 600.
Zinc (Cacodylates). Propr., 631.

Erratum t. 6, p. 1215.
 formule II :



au lieu de

